

**Schaltbare und biozide Antibiofouling-  
Beschichtungen durch funktionale Block- und  
Pfropfcopolymere mit definierter Architektur**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

**Eva Maria Berndt**

geboren in Essen

Institut für Technische Chemie II  
der  
Universität Duisburg-Essen

**Essen 2010**



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2007 bis Dezember 2010 unter Anleitung von Prof. Dr. Mathias Ulbricht am Institut für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 6. April 2011

Gutachter:	Prof. Dr. Mathias Ulbricht
	Prof. Dr. Matthias Epple
	Prof. Dr. Uwe Beginn
Vorsitzender:	Prof. Dr. Thorsten C. Schmidt

## Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht für die Bereitstellung des Themas, die wertvollen Anregungen und stete Diskussionsbereitschaft, aber auch für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die gewährten Freiheiten und die weitergehende Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Matthias Epple und Herrn Prof. Dr. Uwe Beginn danke ich für die freundliche Übernahme der Korreferate.

Prof. Dr. Hans-Curt Flemming, Dr. Jost Wingender und Astrid Dannehl möchte ich danken für die Möglichkeit, die mikrobiologischen Versuche dieser Arbeit am Biofilm Centre der Universität Duisburg-Essen durchführen zu können. Zusätzlich hat aber vor allem ihre Bereitschaft und ihr enormes Durchhaltevermögen, einem Chemiker die Grundlagen der Mikrobiologie zu vermitteln, maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ebenso möchte ich Dr. Anna Katharina Heide für all ihre Antworten auf jegliche interdisziplinären Fragen danken.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technische Chemie II möchte ich für ihren Beitrag an dieser Arbeit und die angenehmen Arbeitsbedingungen danken. Besonders Claudia Schenk, Inge Danielzik, Dieter Jacobi, Tobias Kallweit und Roswitha Nordmann-Silberg möchte ich Danke sagen für ihre Einsatzbereitschaft und geduldige Hilfe. Meine Laborpartner Polina Peeva, Sven Behnke und Marcel Gawenda waren durch ihre fachliche und moralische Begleitung unersetzlich. Vor allem aber danke ich auch den (ehemaligen) Studenten Karin Klingelhöller, Sven Behnke, Aleksandra Gajda und den RISE Studenten Eric Scalva und Young Lim, deren Fleiß und Einsatzbereitschaft einen großen Beitrag zu dieser Arbeit lieferten.

Allen Lektoren dieser Arbeit danke ich für ihre ehrliche Kritik und die damit verbundenen Hilfen und Verbesserungen.

Vor allem möchte ich mich für die Unterstützung und das Verständnis meiner Freunde und meiner Familie während dieser Zeit bedanken. Besonders dem immerwährenden offenen Ohr meiner Freundin Eva Laubach und ihrer Fähigkeit, gerade in stressigen Zeiten für aufmunternde Ablenkung zu sorgen, verdanke ich unendlich viel. Auch meinen Eltern möchte ich Danke sagen – mit dem Wissen um euren Rückhalt und Glauben an mich im Rücken hatte ich mit Sicherheit so einiges leichter. Nicht zuletzt danke ich meinem Mann von ganzem Herzen für sein Dabeisein – dass du mit mir gefiebert, gehofft, gelitten und mich immer wieder aufgebaut hast!

Euch möchte ich diese Arbeit widmen.



## Inhaltsverzeichnis

	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>X</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>XIII</b>
	<b>Symbolverzeichnis .....</b>	<b>XV</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen.....</b>	<b>5</b>
2.1	Biofilmbildung und Biofouling.....	6
2.2	Ansätze für Beschichtungen zur Vermeidung von Biofouling .....	9
2.2.1	Überblick über Antibiofouling-Strategien .....	9
2.2.2	Schaltbare Antibiofouling-Beschichtungen .....	12
2.2.3	Kontaktbiozide Antibiofouling-Beschichtungen auf Basis hydrophob quarternierter Amino-Verbindungen .....	14
2.2.4	Selbstreinigende und kontaktbiozide Antibiofouling-Beschichtungen.....	17
2.3	Verfahren zur Herstellung von Antibiofouling-Oberflächen.....	18
2.3.1	Überblick über verwendete Beschichtungsverfahren .....	18
2.3.2	Funktionalisierung durch Adsorption/Entrapment .....	21
2.3.3	Oberflächensegregation durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung.....	22
2.4	Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) .....	23
2.4.1	Allgemeiner Mechanismus .....	23
2.4.2	Block- und Pfropfcopolymere von <i>n</i> -Butylacrylat (BA) und <i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAAm) .....	27
2.4.3	Blockcopolymere von <i>n</i> -Butylacrylat (BA) und (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA) .....	28
<b>3</b>	<b>Zielsetzung, Konzept und Vorgehensweise .....</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>37</b>
4.1	Synthese.....	38
4.1.1	Synthese des Liganden Tris(2-dimethylaminoethylamin) (Me <sub>6</sub> TREN).....	38
4.1.2	Synthese des Monomers 2-Methacrylsäure-2-(2-brom-2-methyl-propionyloxy)ethylester (IniMer) .....	38
4.1.3	Polymerisation von <i>n</i> -Butylmethacrylat (BMA) als Hauptkomponente für die oberflächensegregierten Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung .....	39
4.1.4	Copolymerisation von <i>n</i> -Butylmethacrylat (BMA) und 2-Methacrylsäure-2-(2-brom-2-methyl-propionyloxy)ethylester (IniMer) .....	39
4.1.5	ATRP von <i>n</i> -Butylacrylat (BA).....	40

4.1.6	ATRP von <i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAAm) .....	41
4.1.7	ATRP von (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA) .....	43
4.1.8	Quarternierung der DMAEMA-haltigen Polymere .....	44
4.2	Beschichtungsverfahren.....	45
4.2.1	Funktionalisierung von Polysulfon- (PSf) und Polyethersulfon- (PES) Filmen via Adsorption/Entrapment .....	45
4.2.2	Funktionalisierung von PSf- und PES-Mikrofiltrations-Membranen via Adsorption/Entrapment .....	47
4.2.3	Oberflächensegregierte Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung .....	48
4.3	Charakterisierungsmethoden .....	51
4.3.1	Polymercharakterisierung .....	51
4.3.1.1	Gelpermeationschromatographie-Messungen (GPC) .....	51
4.3.1.2	Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie) .....	55
4.3.1.3	Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarot-Spektroskopie (ATR-IR-Spektroskopie) .....	62
4.3.1.4	Gaschromatographie-Messungen (GC, Umsatzbestimmung von BA) .....	63
4.3.1.5	Elementaranalyse (EA) .....	64
4.3.1.6	Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration (CMC) .....	65
4.3.1.7	Bestimmung der kritischen Wasserkonzentration (CWC) .....	67
4.3.1.8	Dynamische Lichtstreuung (DLS) .....	68
4.3.2	Oberflächencharakterisierungsmethoden .....	69
4.3.2.1	Kontaktwinkelmessungen .....	69
4.3.2.2	ATR-IR-Spektroskopie (Bestimmung der Oberflächenanreicherung des Additives in den Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung) .....	71
4.3.2.3	Quantitative Bestimmung von Ammoniumgruppen .....	73
4.3.2.4	Zetapotentialmessungen.....	74
4.3.2.5	Lichtmikroskopie .....	76
4.3.2.6	Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....	76
4.3.3	Permeabilitätsmessung der funktionalisierten Membranen .....	77
4.3.4	Mikrobiologische Untersuchungen.....	78
4.3.4.1	Anzucht der Bakterien .....	78
4.3.4.2	LIVE/DEAD-Färbung.....	78
4.3.4.3	Bestimmung der koloniebildenden Einheiten.....	80
<b>5</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>83</b>
5.1	Synthese.....	84
5.1.1	Copolymerisation von <i>n</i> -Butylmethacrylat (BMA) und 2-Methacrylsäure-2-(2-brom-2-methyl-propionyloxy)ethylester (IniMer) .....	84
5.1.2	ATRP von <i>n</i> -Butylacrylat (BA).....	85
5.1.3	ATRP von <i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAAm) .....	88

5.1.4	ATRP von (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA) .....	91
5.1.5	Blockcopolymerisation von <i>n</i> -Butylacrylat (BA) und <i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAAm).....	93
5.1.6	Pfropfcopolymerisation von <i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAAm) an PBMA- <i>co</i> -PI <sub>ini</sub> Mer über ATRP.....	97
5.1.7	Blockcopolymerisation von <i>n</i> -Butylacrylat (BA) und (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA) .....	100
5.1.8	Quarternierung von DMAEMA-haltigen Polymeren.....	103
5.1.9	Übersicht über die in der Arbeit verwendeten Polymerarchitekturen .....	104
5.2	Charakterisierung der Polymere in Lösung .....	107
5.2.1	Bestimmung der CWC, der LCST und der CMC von NIPAAm-haltigen Polymeren .....	107
5.2.2	Bestimmung der CMC und DLS-Messungen von quarternierten (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat-haltigen Polymeren (PDMAEMAq) .....	109
5.3	Beschichtungsverfahren.....	110
5.3.1	Funktionalisierung via Adsorption/Entrapment.....	110
5.3.1.1	Funktionalisierung von PSf-Filmen mit NIPAAm-haltigen Polymeren.....	110
5.3.1.1.1	Kontaktwinkelmessungen („sessile drop“).....	110
5.3.1.1.2	Kontaktwinkelmessungen („captive bubble“) .....	113
5.3.1.2	Funktionalisierung von PES-Filmen mit NIPAAm-haltigen Polymeren.....	115
5.3.1.2.1	Kontaktwinkelmessungen („sessile drop“).....	115
5.3.1.2.2	Kontaktwinkelmessungen („captive bubble“) .....	117
5.3.1.3	Funktionalisierung von PSf- und PES-MF-Membranen mit NIPAAm-haltigen Polymeren ....	118
5.3.1.4	Funktionalisierung mit DMAEMAq-haltigen Polymeren.....	121
5.3.1.4.1	Kontaktwinkelmessungen („sessile drop“).....	121
5.3.1.4.2	Quantitativer Nachweis der Ammoniumgruppen.....	128
5.3.1.4.3	Zetapotentialmessungen.....	129
5.3.2	Oberflächensegregierte Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung .....	130
5.3.2.1	Beschichtungen mit NIPAAm-haltigen Polymeren.....	130
5.3.2.1.1	Optimierung des Beschichtungsverfahrens und der Lösungsmittelzusammensetzung.....	130
5.3.2.1.2	ATR-IR-Spektroskopie.....	145
5.3.2.1.3	Kontaktwinkelmessungen („sessile drop“).....	146
5.3.2.1.4	Kontaktwinkelmessungen („captive bubble“) .....	148
5.3.2.1.5	Lichtmikroskopaufnahmen.....	150
5.3.2.1.6	Rasterkraftmikroskopie-Messungen (AFM) .....	151
5.3.2.2	Beschichtungen mit DMAEMAq-haltigen Polymeren.....	152
5.3.2.2.1	Kontaktwinkelmessungen („sessile drop“).....	153
5.3.2.2.2	Quantitativer Ammoniumnachweis.....	154
5.3.2.2.3	Zetapotentialmessungen.....	155
5.3.3	Beschichtungen mit NIPAAm- und DMAEMAq-haltigen Polymeren.....	158
5.3.3.1	ATR-IR-Spektroskopie.....	158

5.3.3.2	Kontaktwinkelmessungen („sessile drop“)	159
5.3.3.3	Kontaktwinkelmessungen („captive bubble“)	161
5.3.3.4	Quantitativer Ammoniumnachweis	161
5.3.3.5	Zetapotentialmessungen	162
5.4	Mikrobiologische Untersuchungen	164
5.4.1	Vermessung der mit PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA funktionalisierten PSf-Schichten (über Adsorptions/Entrapment-Prozess)	164
5.4.2	Vermessung der oberflächensegregierten PBMA-Schichten mit PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA (durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung)	166
5.4.3	Vermessung der oberflächensegregierten gemischten PBMA-Schichten mit PBA- <i>b</i> -PNIPAAm und PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA (durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung)	174
<b>6</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>177</b>
6.1	Polymersynthese	178
6.1.1	ATRP von <i>n</i> -Butylacrylat (BA)	178
6.1.2	ATRP von <i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAAm)	180
6.1.3	ATRP von (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA)	183
6.1.4	Blockcopolymerisation von <i>n</i> -Butylacrylat (BA) und <i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAAm)	185
6.1.5	Pfropfcopolymerisation von <i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAAm) an Poly(butylmethacrylat) (PBMA)	189
6.1.6	Blockcopolymerisation von <i>n</i> -Butylacrylat (BA) und (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA)	192
6.2	Charakterisierung der Polymere in Lösung	195
6.2.1	Eigenschaften in Lösung und Schaltbarkeit der NIPAAm-haltigen Polymeren	195
6.2.2	Aggregationsverhalten der DMAEMAq-haltigen Polymere in 25 % DMAc und der Einfluss der Salzzugabe	197
6.3	Beschichtungsverfahren	199
6.3.1	Funktionalisierung über den Adsorptions/Entrapment-Prozess	199
6.3.1.1	Schaltbare Beschichtungen	199
6.3.1.1.1	Funktionalisierung von PSf-Filmen	199
6.3.1.1.2	Funktionalisierung von PES-Filmen	202
6.3.1.1.3	Vergleich der Funktionalisierungen von PSf- und PES-Filmen	204
6.3.1.1.4	Vergleich der Funktionalisierung von PSf- und PES-MF-Membranen	206
6.3.1.2	Biozide Beschichtungen	208
6.3.2	Oberflächensegregierte Beschichtungen durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung	212
6.3.2.1	Schaltbare Beschichtungen	212
6.3.2.1.1	Optimierung der Beschichtungsbedingungen	212
6.3.2.1.2	Abhängigkeit von der Polymerarchitektur, Molmasse und dem Blockverhältnis unter optimierten Bedingungen	214

6.3.2.2	Biozide Beschichtungen.....	218
6.3.2.3	Gemischte Beschichtungen.....	223
6.3.3	Vergleichende Betrachtung der Beschichtungsverfahren .....	227
6.3.3.1	Schaltbare Beschichtungen.....	227
6.3.3.2	Biozide Beschichtung.....	228
<b>7</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick .....</b>	<b>231</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>237</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>251</b>
9.1	Abbildungsverzeichnis .....	252
9.2	Tabellenverzeichnis .....	261
9.3	Liste der verwendeten Chemikalien.....	263
9.4	Zusätzliche Spektren .....	264
9.5	Erklärung .....	267
9.6	Publikationsliste .....	268
9.7	Lebenslauf.....	270

## Zusammenfassung

Der Bewuchs von Oberflächen mit mikrobiellen Belägen in wasserführenden Systemen verursacht technische sowie hygienische Probleme. Bisher konnte noch keine Oberfläche entwickelt werden, die solches Biofouling unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten effektiv verhindert.

Ziel dieser Dissertation war die Einbringung von definierten Polymerarchitekturen in polymere Oberflächen, um diesen schaltbare und/oder biozide Eigenschaften zu verleihen, aus denen wiederum eine Antibiofouling-Aktivität resultiert. Dazu wurde ein Konzept verwendet, in dem die aktive, das Biofouling verhindernde polymere Komponente in der Architektur eines Block- oder Pfropfcopolymers an einen Ankerblock geknüpft wurde, der dazu dient, die aktive Komponente fest in einer Beschichtung einzubetten. Das temperatur-responsive Poly(*N*-Isopropylacrylamid) (PNIPAAm) wurde dabei als schaltbarer aktiver Block ausgewählt, mit dem eine Oberfläche realisiert werden sollte, deren Eigenschaften sich durch Temperaturänderungen ständig verändern können. Als biozide Komponente wurde hydrophob quarternisiertes Poly((2-Dimethylaminoethyl)methacrylat) (PDMAEMA<sub>q</sub>), dessen Wirksamkeit in Abhängigkeit von der Quarternierung mit Oktylketten (PoDMAEMA), mit Methylketten (PmDMAEMA) oder einer Mischung von beiden (PqDMAEMA) untersucht werden sollte. Beide aktiven Komponenten wurden an Poly(*n*-Butyl(meth)acrylat) (PB(M)A) als Ankerblock gebunden. Unter Verwendung dieser Additive konnte zum einen der Postfunktionalisierungsansatz des Adsorption/Entrapments einer bereits bestehenden polymeren Oberfläche und zum anderen ein direkter Beschichtungsansatz zum Erhalt oberflächensegregierter Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung verfolgt werden. Gleichzeitig sollte durch diese Strategie die Korrelation der Eigenschaften der Polymerarchitekturen mit denen der Oberflächen möglich sein.

Der erste Teil der Arbeit bestand in der kontrollierten Synthese der Polymerarchitekturen. Dazu wurde die lebende Polymerisationstechnik der „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP) genutzt. Durch Optimierungsversuche konnte eine kontrollierte und lebende Polymerisation von BA erhalten werden. Hingegen war die ATRP von NIPAAm lediglich kontrolliert, wies jedoch keine lebenden Charakteristika auf. Die ATRP von DMAEMA litt vor allem daran, dass sie nicht reproduzierbar war, es konnten jedoch viele Charakteristika einer kontrollierten und lebenden Polymerisation gefunden werden. Durch diese Polymerisationen waren Blockcopolymere mit PNIPAAm nur zugänglich, wenn PBA als Makroinitiator verwendet wurde. Dabei konnten Polymere mit Molmassen von 25 000 g/mol bis 50 000 g/mol und Blockverhältnissen von 29 % bis 62 % PNIPAAm synthetisiert werden. Pfropfcopolymere mit einem PBMA-Rückgrat und unterschiedlich langen PNIPAAm-Seitenketten konnten erfolgreich unter Zugabe von Opferinitiator oder auch Cu(II) erhalten werden. Ebenso waren Blockcopolymere mit zu den oben genannten vergleichbaren Molmassen und Blockverhältnissen auf Basis von BA und DMAEMA zugänglich, die in einem anschließenden Schritt mit Oktylbromid und/oder Methyljodid quarterniert wurden.

Die Charakterisierung dieser Polymere in Lösung zeigte für die PBA-*b*-PNIPAAm eine starke Abhängigkeit der Löslichkeit von der Gesamtmolmasse und der Größe des PBA-Blockes. Für die kleineren, löslichen Polymere konnten aber die erwarteten Schalttemperaturen von 32 °C des PNIPAAm-

Blockes bestimmt werden. Auf Basis von kritischen Wasserkonzentrationsmessungen und der Bestimmung kritischer Mizellpunkte wurde eine Lösung bestehend aus 25 Vol.-% wässrigem *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) gewählt, um gescincoatete Polysulfon- (PSf) und Polyethersulfon- (PES) Filme über den Adsorptions/Entrapment-Ansatz zu funktionalisieren. Hierbei stellte sich heraus, dass nur die Blockcopolymerarchitektur unter diesen Bedingungen löslich war und für die stabile Funktionalisierung von PSf eine Mindestmolmasse des PBA-Ankerblockes von 7 500 g/mol erforderlich war. Die PES-Filme konnten bereits mit einem Homopolymer PNIPAAm stabil funktionalisiert werden. Die reversible Schaltbarkeit der funktionalisierten Filme konnte über temperaturabhängige Vermessung von Kontaktwinkeln gezeigt werden. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden auch kompliziertere Oberflächengeometrien wie PSf- oder PES-Mikrofiltrations-Membranen über den Adsorptions/Entrapment-Prozess erfolgreich funktionalisiert. Hier konnte durch die Änderung der Permeabilität mit der Temperatur die Immobilisierung des PBA-*b*-PNIPAAms an den Porenwänden nachgewiesen werden.

Auch für die bioziden Blockcopolymere PBA-*b*-PDMAEMA wurden zunächst ihre kolloid-chemischen Eigenschaften untersucht. Durch die Zugabe von Salz zu einer 25 Vol.-% wässrigen DMAc-Lösung konnte zum einen die Reduzierung der kritischen Mizellkonzentrationen im Vergleich zu der gleichen Lösung ohne Salz gezeigt werden. Zum anderen wurde auch in Abhängigkeit von der Art der Quarternierung die Ausbildung von Substrukturen innerhalb der Mizellen durch die hydrophobe Wechselwirkung der Oktylketten verfolgt. Diese Strukturen besaßen auch einen großen Einfluss auf die Funktionalisierung von PSf-Filmen über den Adsorptions/Entrapment-Prozess. Insgesamt konnte über die Anbindung eines anionischen Farbstoffes, sowie Zetapotential- und Kontaktwinkelmessung die Funktionalisierung gezeigt werden, wobei jedoch widersprüchliche Ergebnisse in Bezug auf ihre Stabilität erhalten wurden. Trotz allem konnte ein bakterizider Effekt von ~ 86 % gegen *Staphylococcus aureus* über LIVE/DEAD-Färbung und Auszählung von koloniebildenden Einheiten (KBE) bestimmt werden.

Für die Konzeptionierung des direkten Beschichtungsansatzes über die sequentielle Lösungsmittelverdampfung wurden die Hansen-Löslichkeitsparameter erfolgreich angewendet. Es konnte gezeigt werden, dass für eine vollständige Oberflächensegregation von 5 Gew.-% PBA-*b*-PNIPAAm in einer PBMA-Beschichtung auf Glas aus einer Lösung bestehend aus 58.2 Vol.-% EtOAc, 38.8 Vol.-% *n*-PrOH und 3 Vol.-% Wasser eine ausreichende Verdampfungszeit und die 3 % Wasser essentiell waren. Die Triebkraft der selektiven Migration war dabei durch die Löslichkeit und somit die Länge des PNIPAAm-Blockes bestimmt. Ein PBA-*b*-PNIPAAm Additiv mit einer mittleren Molmasse von 37 500 g/mol und einem mittlerem Blockverhältnis mit 57 % PNIPAAm war für eine stabil funktionalisierte, reversibel schaltbare oberflächensegregierte Schicht mit dem Additiv ausschließlich auf der Luftseite der PBMA-Schicht optimal.

Auf Basis des gleichen Ansatzes konnten auch oberflächensegregierte Schichten mit den Additiven PBA-*b*-PqDMAEMA hergestellt werden, die eine bakterizide Wirkung von 96 % über LIVE/DEAD-Färbung und 92 % über KBE-Auszählungen gegen das gram-positive Bakterium *S. aureus* besaßen.

Ebenso konnte die Membranschädigung von 92 % des gram-negativen Bakteriums *Pseudomonas aeruginosa* über LIVE/DEAD-Färbung nachgewiesen werden.

Durch eine geeignete Kombination der beiden Additive PBA-*b*-PNIPAAm und PBA-*b*-PqDMAEMA in Bezug auf die Blocklängen ihrer aktiven Komponenten konnte durch die Methode der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung abschließend eine Oberfläche hergestellt werden, die bei 37 °C kationische Eigenschaften durch das biozide Additiv besitzt und bei 25 °C neutrale, hydrophile Eigenschaften durch die PNIPAAm-Komponente. Somit wurde eine Oberfläche realisiert, die gleichzeitig hohe bakterizide Wirkung gegen *S. aureus* besaß, aber auch durch die PNIPAAm-Komponente die Möglichkeit zur Selbstreinigung durch Temperaturschaltung besitzt.

Zusammenfassend wurden somit neue Konzepte erarbeitet, die die Primäradhäsion von gram-positiven und gram-negativen Bakterien stark reduzieren, diese Organismen töten und vor allem durch die Fähigkeit zur Selbstreinigung ein hohes Potential besitzen, die Biofilmbildung und somit letztendlich Biofouling zu reduzieren.



## Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie
AGET ATRP	“Activator Generated by Electron Transfer Atom Transfer Radical Polymerization“
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
ARGET ATRP	“Activator Regenerated by Electron Transfer Atom Transfer Radical Polymerization“
ATR-IR-Spektroskopie	Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarot-Spektroskopie
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
- <i>b</i> -	- <i>block</i> -
Bcp	Blockcopolymer
(P)BA	(Poly) <i>n</i> -Butylacrylat
(P)BMA	(Poly) <i>n</i> -Butylmethacrylat
CA	Kontaktwinkel
CA <sub>rück</sub>	Rückzugswinkel
CA <sub>vor</sub>	Vorrückwinkel
CMC	Kritische Mizellkonzentration
- <i>co</i> -	Statistisches Copolymer
CWC	Kritische Wasserkonzentration
d <sub>H</sub>	Hydrodynamischer Durchmesser
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLVO-Theorie	Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeck
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
(P)DMAEMA	(Poly)(2-Dimethylaminoethyl)methacrylat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EA	Elementaranalyse
EBriB	Ethyl- $\alpha$ -Bromisobutyrat
ECIP	Ethyl-2-Chlorpropionat
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
- <i>g</i> -	- <i>graft</i> -
GC	Gaschromatographie
Gcp	Pfropfcopolymer
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HMTETA	1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IEP	Isoelektrischer Punkt
IniMer	Initiatormonomer 2-Methacrylsäure-2-(2-brom-2-methylpropionyloxy)ethylester
<i>iso</i> -PrOH	<i>iso</i> -Propanol
KBE	Koloniebildende Einheit
LCST	Untere kritische Lösungstemperatur
(Makro)Ini	(Makro)Initiator

MALDI-ToF-MS	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation Flugzeitanalyse
	Massenspektroskopie
Me <sub>6</sub> TREN	Tris(2-dimethylaminethyl)amin
MeOH	Methanol
MF	Mikrofiltration
M <sub>n</sub>	Zahlenmittel der Molmasse
mol-%	Molprozent
MWCO	Molecular Weight Cut-Off
(P)NIPAAm	(Poly) <i>N</i> -Isopropylacrylamid
NMRP	Nitroxide Mediated Radical Polymerization
NMR-Spektroskopie	Kernspinresonanz-Spektroskopie
<i>n</i> -PrOH	<i>n</i> -Propanol
<i>P. aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
P2VP	Poly(2-Vinylpyridin)
PAA	Polyacrylsäure
PBS	Phosphatpuffer
PDI	Polydispersitätsindex
PDMAEMAq	Quarterniertes Poly((2-Dimethylaminoethyl)methacrylat)
PEG	Polyethylenglycol
PES	Polyethersulfon
PMDETA	<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PmDMAEMA	Methyliertes Poly((2-Dimethylaminoethyl)methacrylat)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PoDMAEMA	Oktyliertes Poly((2-Dimethylaminoethyl)methacrylat)
POEGMA	Poly(Oligo(ethylenglycol)methacrylat)
PP	Polypropylen
PqDMAEMA	Oktyliertes und methyliertes Poly((2-Dimethylaminoethyl)methacrylat)
PS	Polystyrol
PSf	Polysulfon
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer
RT	Raumtemperatur
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
TG-IR-Spektroskopie	Thermogravimetrie-Infrarot-Spektroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TREN	Tris(2-aminoethyl)amin
Vol.-%	Volumenprozent

## Symbolverzeichnis

$[\eta]$	Grenzviskositätszahl, Staudinger-Index
$[Ini-X]$	Initiatorkonzentration
$[M]$	Monomerkonzentration
$[M^{n+l}-X+L]$	Konzentration an persistenten Radikalen
$[M^n+L]$	Konzentration an Aktivator
$A$	Aktive Membranfläche
$A_{Monomer}$	Integral des Monomersignals
$A_{Polymer}$	Integral des Polymersignals
$c$	Konzentration
$D$	Diffusionskoeffizient
$d_{IR}$	Eindringtiefe des IR-Strahles
$k$	Boltzmannkonstante
$k_{Aktiv}$	Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung
$K_{ATRP}$	Gleichgewichtskonstante der ATRP
$KBE_{PBMA}$	Koloniebildende Einheiten pro cm <sup>2</sup> auf einer reinen PBMA- oder reinen PSf-Oberfläche als Referenz
$KBE_{PBMA+Additiv}$	Koloniebildende Einheit pro cm <sup>2</sup> auf einer Oberfläche mit 5 Gew.-% qDMAEMA-haltigen Polymeren oder funktionalisiert mit einem qDMAEMA-haltigen Polymer
$k_{Deaktiv}$	Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung
$k_{Fort}$	Geschwindigkeitskonstante der Fortpflanzung
$k_{Term,Trans}$	Geschwindigkeitskonstante der Terminations- und Transferreaktionen
$n_K$	Brechungsindex des Prismas einer ATR-Vorrichtung
$n_p$	Brechungsindex der Probe
$P$	Permeabilität
$p$	angelegter Druck
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit
$R_H$	Hydrodynamischer Radius
$t$	(Polymerisations)Zeit
$T$	Temperatur
$V$	Volumen an Wasser, das durch die Membran geflossen ist
$\gamma$	Grenzflächenenergie
$\Delta CA$	Kontaktwinkelhysterese
$\delta D$	Energiebeitrag von dispersiven Bindungen in Hansen-Löslichkeitsparametern
$\Delta E$	Strömungspotential
$\delta H$	Energiebeitrag von Wasserstoffbrückenbindungen in Hansen-Löslichkeitsparametern
$\delta P$	Energiebeitrag von polaren Bindungen in Hansen-Löslichkeitsparametern
$\Delta p$	Hydrodynamische Druckdifferenz zwischen den Kapillarenden
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\epsilon_r$	Dielektrizitätskonstante einer Lösung
$\zeta$	Zetapotential
$\eta$	Dynamische Viskosität
$\eta_{sp}$	Spezifische Viskosität
$\theta_E$	Einfallswinkel des IR-Strahls bei der ATR-IR-Spektroskopie
$\kappa_L$	Leitfähigkeit der Lösung
$\lambda$	Wellenlänge



# 1 Einleitung

Auf jeder Oberfläche, die mit Wasser in Kontakt kommt, siedeln sich bereits nach kurzer Zeit unterschiedlichste Mikroorganismen an und bilden eine vielfältige und komplexe Struktur, die als Biofilm bezeichnet wird. Das Leben in solch einem Biofilm ist für die Mikroorganismen unter anderem wegen der Möglichkeit zur Akkumulation von Nährstoffen durchaus von Vorteil. Jedoch bringt der Bewuchs von Werkstoffen und Oberflächen in beziehungsweise auf technischen Anlagen ausschließlich Nachteile in Bezug auf Effizienzverluste dieser Anlagen und erhöhte Investitionskosten. Dieses unerwünschte Auftreten von Biofilmen wird als Biofouling bezeichnet.

Besonders die Schifffahrtsindustrie leidet unter dem Auftreten mikrobieller Beläge. Die jährlichen Kosten, die der US Navy anfallen, um die Folgen des Biofoulings zu beseitigen, betragen rund 1 Milliarde Dollar.<sup>[1]</sup> Ein Teil dieser Kosten resultiert aus dem erhöhten Treibstoffverbrauch, der durch die verstärkte Viskoelastizität und Rauheit der Ablagerungen an den Schiffsrümpfen bedingt ist. Insgesamt trägt die Schifffahrt mit 3 % aber auch zu den anthropogenen CO<sub>2</sub>-Emissionen bei und daher erhält Biofouling auch unter Gesichtspunkten der Nachhaltigkeit wirtschaftlichen Handelns Relevanz. Seit 2003 ist das hochwirksame, aber sehr umweltschädliche Biozid Tributylzinn als Wirkstoff in Bewuchsschutzfarben von Schiffen verboten.<sup>[2]</sup> Die Verwendung dieser Anstriche führte zu nachhaltigen Schädigungen des Gleichgewichts der marinen Umwelt.<sup>[3]</sup> Weitere Einschränkungen der Verwendung anderer biozider Wirkstoffe durch die Internationale Schifffahrtsorganisation führen dazu, dass neue Strategien gefunden werden müssen, in denen die Balance zwischen ökonomischen Interessen und der Schutz der Umwelt berücksichtigt werden.

Die gleichen Vorgänge wie bei der Besiedlung von Schiffsrümpfen liegen auch der Anheftung vor allem von Bakterien an Kathetern, Implantaten und medizinischen Instrumenten zu Grunde. Das Vorhandensein von pathogenen Bakterien in solchen Biofilmen hat vor allem bei immunsuppressiven Patienten weitreichende Konsequenzen. Über viele Jahrhunderte waren Infektionen die Hauptursache menschlicher Sterblichkeit.<sup>[4]</sup> Die Einführung von Antibiotika in den 1940iger Jahren war einer der bedeutsamsten Schritte in der Medizin. Jedoch reagierten die Bakterien auf dieses Eingreifen des Menschen mit der Entwicklung von Resistenzen gegen die Antibiotika. Noch heute sterben in den USA allein 50 000 Patienten pro Jahr an den Folgen von Behandlungen mit besiedelten Kathetern.<sup>[5]</sup> Dies treibt die Forschung an, neue biozide Wirkstoffe und deren Anbindung an Oberflächen zu finden und weiterzuentwickeln.

Im Fokus neuerer Antibiofouling-Ansätze stehen vor allem die Strategien, die auf dem Vorbild der Natur basieren. Marine Organismen besitzen Grenzflächen auch zum Wasser hin, die potentielle Bewuchsflächen für Biofilme darstellen. Jedoch haben sich die unterschiedlichsten Mechanismen ausgebildet, diese Besiedlung zu verhindern.<sup>[6]</sup> So basieren viele Strategien auf mechanischen Verteidigungsstrategien. Viele marine Spezies schützen sich durch die Bedeckung ihrer Oberfläche mit schleimigen Sekreten oder öligen Substanzen mit niedriger Oberflächenenergie. Durch die kontinuierliche Produktion solcher Sekrete reinigen einige Weich-, Mantel- und Nesseltiere ihre Oberfläche durch die ständige Erneuerung dieser Schicht. Einige Stachelhäuter entwickelten durch die ciliatgetriebene Bewegung ihres schleimigen Oberflächenfilmes ebenfalls einen erfolgreichen reinigenden Effekt. Aber auch das

periodische Abwerfen der Cuticula oder Epidermis einiger Algenarten und Seegräser zeigt die gewünschte Wirkung. Einsiedlerkrebse wechseln ihre Behausung und viele Krustentiere benutzen die Strategie von Opferoberflächen, indem sie sich regelmäßig häuten. Auch Schildkröten sind in der Lage, gefoulte Oberflächen abzuschuppen. Ebenso sind Felle geeignet, durch das ständige Aneinanderreiben der einzelnen Haare einen Bewuchs zu minimieren. Delfine können sich sogar „sauber springen“, da während des Aufpralls das Wasser in Kombination mit Luftblasen mit sehr hohen Scherkräften an ihrer Haut entlang gepresst wird.<sup>[2]</sup>

Es existieren auch chemische Strategien, die der Besiedlung entgegenwirken. So können einige Tiere und Pflanzen extrem hohe pH-Werte in der unmittelbaren Umgebung ihrer eigenen Oberfläche produzieren. Desweiteren gibt es auch natürliche oberflächengebundene oder auch sekretierte Toxine, die sich nähernde Mikroorganismen abtöten. Ebenso kann der biogene Klebstoff, der die Biofilme zusammenhält, durch die Sekretion von Enzymen abgebaut werden. Erwähnenswert sind auch extrinsische Verteidigungsstrategien, in denen Organismen einen Schutzschild durch selektive Besiedlung von nützlichen Epibionten aufbauen. Diese können durch Absonderung geeigneter Substanzen die Oberfläche des von ihnen besiedelten Tieres so maskieren, dass potentielle Fouling-Organismen abgeschreckt werden.

Im Gegensatz zur Natur ist es dem Menschen bis heute noch nicht gelungen unter den bereits oben beschriebenen Abwägungen eine wirklich wirksame Strategie zur Vermeidung von Biofouling zu entwickeln. Es gilt zum einen, die Mechanismen der Adhäsion und der Biofilmbildung zu erkennen und dabei auch die Diversität der dabei relevanten Mikroorganismen zu berücksichtigen. Jedoch werden auch Ansätze verfolgt und optimiert, in denen die Wirkmechanismen noch nicht verstanden sind, jedoch deren Antibiofouling-Effektivität bereits belegt ist. Im Fokus dieser Forschung liegen vor allem polymere Materialien, da gerade neuere Polymerisationstechniken es ermöglichen, gezielte Strukturen, Zusammensetzungen und Eigenschaften zu schaffen.<sup>[5]</sup> Insgesamt bleibt die Konzeptionierung und das Auffinden von Antibiofouling-Oberflächen jedoch immer noch eine interdisziplinäre Herausforderung.





## 2 Grundlagen

## 2.1 Biofilmbildung und Biofouling

Mikroorganismen entwickelten bereits vor 3.5 Milliarden Jahren eine Überlebensstrategie, die bis heute immer noch von fast 99 % des mikrobiellen Lebens in Wasser erfolgreich genutzt wird: ein gemeinsames Leben in Biofilmen.<sup>[7]</sup> Diese meist an Grenzflächen wie zum Beispiel Luft und Wasserphase oder Feststoff und Wasserphase anhaftenden Ansammlungen von organischen Molekülen, Mikroorganismen und deren Metaboliten bieten den in ihr lebenden Organismen sowohl eine ausreichende Nahrungsmittelkonzentration als auch die räumliche Möglichkeit zur interzellulären Wechselwirkung und Kommunikation.<sup>[8]</sup> Dabei führt vor allem die Einbettung in eine Matrix von extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) wie Proteinen, Polysacchariden, Lipiden und Nukleinsäuren dazu, dass sich diese sessilen Zellgemeinschaften grundlegend von ihren planktonischen Einzelzellen unterscheiden.<sup>[9]</sup> Die EPS ermöglicht einen Synergismus im Zusammenleben von Mikroorganismen unterschiedlichster Arten, da sie solche Mikrokonsortien über längere Zeit stabil zusammenhalten kann.<sup>[10]</sup> Zusätzlich akkumuliert eine solche Matrix auch Spuren von Nährstoffen aus dem Wasser, so dass ein Überleben sogar in nährstoffarmer Umgebung gesichert ist. Umgekehrt wird der Verlust an genetischer Information von lysierten Zellen verhindert, da auch freie DNA über längere Zeit in der EPS-Matrix erhalten bleibt. Letztendlich führt vor allem auch die Möglichkeit zur Verständigung der einzelnen Zellen untereinander besonders bei wechselnden Umwelteinflüssen zu einer Anpassungsfähigkeit, die Merkmale von multizellulärem Verhalten aufweist.

Obwohl Biofilme aus den unterschiedlichsten Mikroorganismen bestehen können, sind die einzelnen Phasen der Biofilmbildung an Oberflächen für die meisten dieser Organismen vergleichbar. Zuerst findet an der Oberfläche, die mit Wasser in Kontakt kommt, eine schnelle, irreversible Adsorption von Makromolekülen (Polysacchariden, Lipopolysacchariden, Huminstoffen und/oder Proteinen) statt (siehe Abbildung 1 (a)).<sup>[11]</sup> Man spricht hier von einem „Conditioning Film“. Jedoch ist seine Relevanz für die mikrobielle Anheftung bisher noch unklar. Die Mikroorganismen kommen als erstes mit dem „Conditioning Film“ und nicht direkt mit der Oberfläche in Kontakt. Allerdings kann dieser die Eigenschaften des darunter liegenden Substrats nicht komplett abschirmen. Das Substrat beeinflusst im Gegenteil sogar die Konformation und Homogenität eines „Conditioning Films“ und kann daher die Adsorption von Mikroorganismen hemmen oder fördern. Das Vorhandensein eines „Conditioning Films“ ist keine grundsätzliche Voraussetzung für eine Adsorption von Mikroorganismen. Es gibt viele Hinweise darauf, dass Mikroorganismen EPS gezielt sekretieren können, welche anschließend als Klebstoff beziehungsweise Haftvermittler zu der Oberfläche/dem „Conditioning Film“ dienen. Dadurch können auch energetisch ungünstige Oberflächenbedingungen gezielt abgeschirmt und somit überwunden werden.<sup>[12]</sup> Insgesamt wurde jedoch gezeigt, dass Biofilme, die an einen „Conditioning Film“ adhären, einfacher wieder von der Oberfläche abgelöst werden können als Biofilme, die direkt mit dem Substrat in Kontakt stehen.<sup>[13]</sup> Dies wird darauf zurückgeführt, dass - wenn ein „Conditioning Film“ vorhanden ist - die Wechselwirkung eben dieses Films mit dem Substrat auch einen großen Einfluss auf die gesamte Adsorptionsstärke des ganzen Biofilms besitzt.

Gleichzeitig, jedoch langsamer als die Bildung des „Conditioning Films“, findet ein Transport der planktonischen Mikroorganismen zur Oberfläche hin statt (siehe Abbildung 1 (b)). Dieser erfolgt bei durchströmten Systemen zunächst durch Konvektion bis hin zum laminaren Grenzfilm. Diesen Bereich können die Mikroorganismen durch Sedimentation, Diffusion, Brown'sche Molekularbewegung oder intrinsische Beweglichkeit überwinden. Der anschließende erste Kontakt zwischen Mikroorganismus und Oberfläche ist meist noch reversibel. Die Organismen können sich somit aktiv an der Oberfläche bewegen, was beispielsweise heterotrophe Organismen nutzen, um den „Conditioning Film“ als Nährstoffquelle zu nutzen. Mehrere Effekte führen im nächsten Schritt dann zu einer irreversiblen Adhäsion des Mikroorganismus (siehe Abbildung 1 (c)). Die Zellen reagieren auf die Immobilisierung an der Oberfläche mit einer Veränderung ihrer Genaktivität. Dadurch kommt es zur Sekretion von EPS, die einen großen Beitrag zur festen Verankerung der Zellen an der Oberfläche leisten. Die ersten Mikrokolonien bilden sich aus.

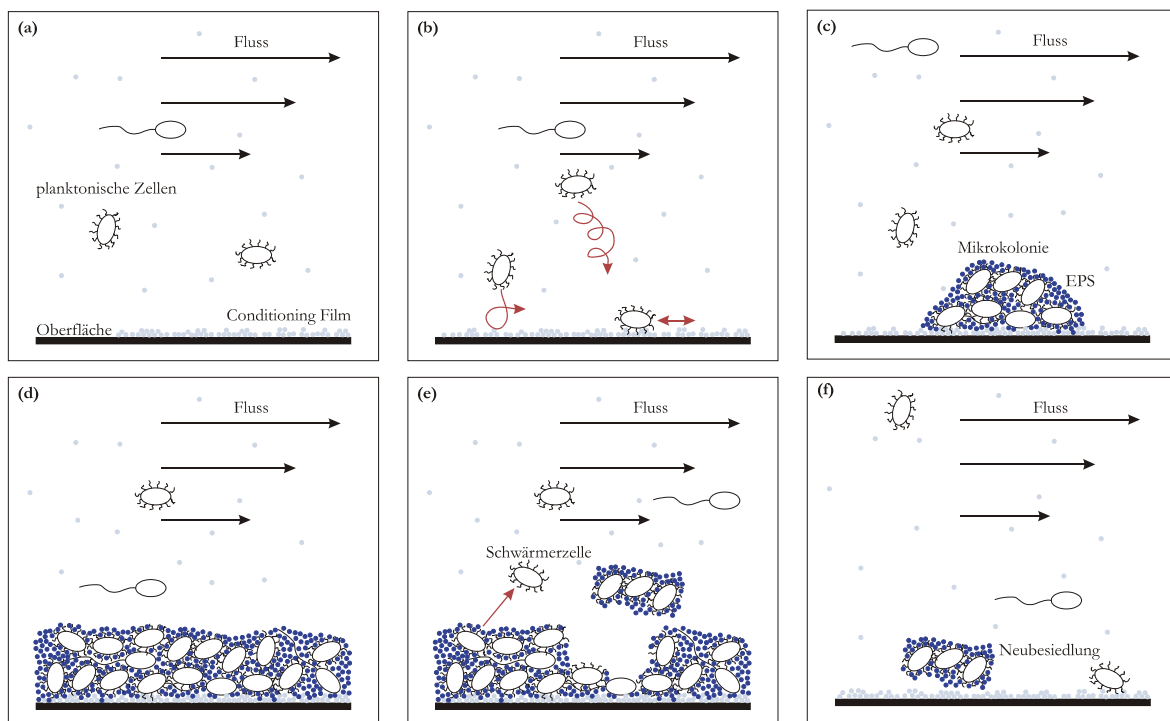


Abbildung 1. Schematische, sequentielle Entwicklung und Ausbreitung eines Biofilms in einem Wassersystem: (a) Bildung des „Conditioning Films“ durch Adsorption von Makromolekülen; (b) Transport zur und an der Oberfläche mit reversibler Adhäsion; (c) irreversible Adhäsion durch EPS-Bildung und Entstehung von Mikrokolonien; (d) reifer, konfluenter Biofilm; (e) Ablösung einzelner Bestandteile; (f) weitere Ausbreitung.<sup>[8]</sup>

Die nächste Phase wird durch Vermehrung der Mikroorganismen und dem Wachstum der Mikrokolonien geprägt. Es wurde gezeigt, dass die Zellteilung den Hauptbeitrag zum Wachstum leistet und nicht die Coadhäsion weiterer planktonischer Mikroorganismen.<sup>[13]</sup> Ab einer bestimmten Zelldichte können von den Mikroorganismen im reifen Biofilm (siehe Abbildung 1 (d)) Signalmoleküle ausgeschieden und von anderen Zellen wieder aufgenommen werden. So erhalten alle Zellen zu jedem Zeitpunkt Informationen über die Zelldichte in ihrer Umgebung und können darauf mit Veränderungen ihrer physiologischen Eigenschaften reagieren. Diese Genexpression als Reaktion auf die Zelldichte wird als „Quorum sensing“ bezeichnet und verleiht einem Biofilm ein koordiniertes Verhalten in einer

Gemeinschaft. Erst mit dem Vorhandensein und Ausüben des in Wachstumsrate und Gentranskription veränderten Phänotyps definiert man diese heterogene Akkumulation als Biofilm.<sup>[9]</sup>

Der Biofilm hat nun die Plateau-Phase erreicht, in der ein Gleichgewicht zwischen Neubildung und Ablösung des Biofilms herrscht (siehe Abbildung 1 (e)). In dieser Phase wurde beobachtet, dass einzelne Zellen durch Sekretion von Enzymen, die lokal die EPS-Matrix zerstören, aktiv den Biofilm als Schwärmerzelle verlassen können. Somit kann es entweder durch diese Zellen oder durch Wanderung von Biofilmfetzen zur Neubesiedlung an anderen Stellen kommen (siehe Abbildung 1 (f)).

Wie bereits oben beschrieben, bringt die Biofilmbildung den darin lebenden Mikroorganismen einen erheblichen Nutzen. Daher treten Biofilme an allen Grenzflächen, die mikrobielles Wachstum erlauben, auf. Die Bedingungen können dabei extrem sein: Auch bei sehr hohen Temperaturen bis zu 120 °C, bei Drücken bis zu 1000 bar, bei hoher Strahlenbelastung wie beispielsweise in einem Kernkraftwerk oder in Desinfektionsmittelleitungen konnten Biofilme nachgewiesen werden.<sup>[7]</sup> Gleichzeitig besitzen die durch Biofilme bestimmten natürlichen Kreisläufe wie unter anderem die Bildung und Degradation organischen Materials, der Abbau umweltverschmutzender Substanzen und die Fixierung von Stickstoff einen großen Einfluss auf das Gleichgewicht unseres Ökosystems.<sup>[14]</sup> Auf Grund dieser Eigenschaften werden Biofilme heute auch zur Abwasserreinigung oder Aufbereitung von Trinkwasser bereits industriell genutzt.

Jedoch können Biofilme aus menschlicher Sicht auch an unerwünschten Stellen auftreten: Die Funktionsweise und Lebensdauer technisch verwendeter Prozesse kann durch das Vorhandensein eines Biofilms sehr beeinträchtigt werden. Beispielsweise erhöht sich der Reibungswiderstand eines Schiffsumpfes, der mit einem 100 µm dicken Biofilm belegt ist, durch die veränderte Viskoelastizität und Rauheit um 15 %.<sup>[7]</sup> Dementsprechend wird mehr Treibstoff benötigt, um die gleiche Geschwindigkeit wie bei einem nicht bewachsenen Schiff beizubehalten. In Wärmetauschern bewirken mikrobielle Beläge, dass nur noch diffuser und kein konvektiver Wärmetransport mehr möglich ist. In der Membrantechnik resultiert die Bildung einer mikrobiellen Sekundärmembran auf der eigentlichen Trennschicht in einer Verschlechterung der Permeatqualität und einer Abnahme des Flusses. Die Bildung eines Biofilms auf Membranoberflächen wird als eines der Hauptprobleme der Membrantechnologie gesehen.<sup>[15]</sup> Biofilme bestehen in der Regel aus Mischpopulationen, die je nach Standort unterschiedliche Anteile von Algen, Pilzen, Protozoen und Bakterien aufweisen. Meistens dominieren jedoch die Bakterien.<sup>[8]</sup> Dies hat zur Folge, dass Biofilme, die sich in Trinkwassersystemen oder auf Anlagen der Lebensmittelindustrie gebildet haben, eine Kontamination des Trinkwassers oder der Lebensmittel mit Pathogenen verursachen können. Ebenso werden im medizinischen Bereich Biofilme auf Kathetern oder Implantaten für Infektionen verantwortlich gemacht.<sup>[16]</sup> Vor allem durch aktive Ablösung des Biofilms und Ausbreitung durch Neubesiedlung (siehe Abbildung 1 (e) und (f)) können für einen Patienten verheerende Konsequenzen entstehen.<sup>[17]</sup>

Diese unerwünschte Entwicklung von Biofilmen wird als Biofouling definiert.<sup>[10]</sup> Die Erhöhung der Energiekosten und die Gefährdung der Gesundheit von Menschen führt zu einer Notwendigkeit aufwendiger Reinigungsschritte, um die Biofilme zu entfernen. Dabei sind vor allem die mechanische

Stabilität der EPS-Matrix und die erhöhte Toleranz von in Biofilmen lebenden Organismen gegenüber Bioziden (siehe 2.2.3) Faktoren, die die Befreiung einer Oberfläche von einem Biofilm zu einer Herausforderung machen. Daher steht die Entwicklung von Oberflächen, die die Biofilmbildung hemmen oder sogar ganz vermeiden, nicht nur in einem wissenschaftlichen Fokus. Antibiofouling-Oberflächen sind auch aus ökonomischer und ökologischer Sicht von großem Interesse.<sup>[18]</sup>

## 2.2 Ansätze für Beschichtungen zur Vermeidung von Biofouling

### 2.2.1 Überblick über Antibiofouling-Strategien

Ein gezieltes Biofilmmangement kann Biofouling auf fast jeder Oberfläche minimieren. Da das Wachstum eines Biofilms beispielsweise von der Verfügbarkeit von Nährstoffen und/oder den anliegenden Scherkräften bestimmt wird, kann daher die Reduzierung des Nährstoffangebots oder die Anwendung sehr hoher Scherkräfte die Biofilmentwicklung hemmen – auch wenn sie dadurch nicht ganz verhindert werden kann.<sup>[10]</sup> Gerade deswegen ist es für viele Anwendungen durchaus sinnvoll, den Fokus auf die Oberflächeneigenschaften der mit Wasser in Kontakt kommenden Grenzfläche zu legen, um so unabhängig von den Umgebungsbedingungen zu sein. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die in der Literatur bekannten unterschiedlichen Ansätze zur Vermeidung von Biofouling - mit Fokus auf die Oberflächenbeschaffenheit - eine Einordnung der in dieser Arbeit verfolgten Strategie gegeben.

#### Nicht-toxische Strategien

Die Entwicklung von Oberflächen, die die Adhäsion von Mikroorganismen vermeiden und auf denen somit kein Biofilm wächst, erfordert Wissen über die physikalischen und chemischen Charakteristika einer Oberfläche, die sie anfällig für Fouling machen. Eine Grundlage zum besseren Verständnis der Prozesse, die während der Primäradhäsion von Mikroorganismen an Oberflächen ablaufen, bietet die klassische DLVO-Theorie (von Derjaguin, Landau, Yerwey und Overbeek eingeführt).<sup>[13]</sup> Sie beschreibt die Wechselwirkung zwischen der zu besiedelnden Grenzfläche und einem Bakterium, das sich dieser Oberfläche nähert. Dabei wird die Form des Mikroorganismus vereinfachend als sphärischer Partikel angenommen. Die bei der Adhäsion entstehende Freie Adsorptionsenthalpie  $\Delta G_{\text{Adh}}$  setzt sich aus den weitreichenden, meist repulsiven elektrostatischen und attraktiven van-der-Waals Wechselwirkungen zusammen. In Abhängigkeit von der Ionenstärke der Umgebung kann das Ausmaß des elektrostatischen Beitrags zur Gesamtenergie variieren und somit insgesamt eine attraktive, aber auch repulsive Wechselwirkung resultieren (siehe Abbildung 2). Eine Besonderheit ergibt sich bei mittleren Ionenstärken: hier kommt es zu einem sekundären Minimum, was der ersten reversiblen Adhäsion im Verlauf der Biofilmbildung entspricht (siehe Abbildung 1 (b)). Um eine irreversible Adhäsion, ein primäres Energieminimum, zu erreichen, muss das Bakterium jedoch eine Energiebarriere überwinden. Hier spielt vor allem eine Rolle, dass es sich bei dem der Oberflächen nähernden Partikel um ein Lebewesen handelt, das sich seiner Umgebung anpassen kann. In der erweiterten DLVO-Theorie (im Gegensatz zur

vorher beschriebenen klassischen DLVO-Theorie) bezieht man zusätzlich auch kurzreichende spezifische Wechselwirkungen wie Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen mit ein. Vor allem Appendizes mikrobieller Zellen können diese Energiebarriere überwinden und durch spezifische Wechselwirkungen insgesamt die Zelle in ein primäres, irreversibles Minimum überführen. Es muss jedoch betont werden, dass die erweiterte DLVO-Theorie nur eine Näherung ist und somit keine generelle Beschreibung aller Aspekte der mikrobiellen Adhäsion für alle Stämme geben kann.

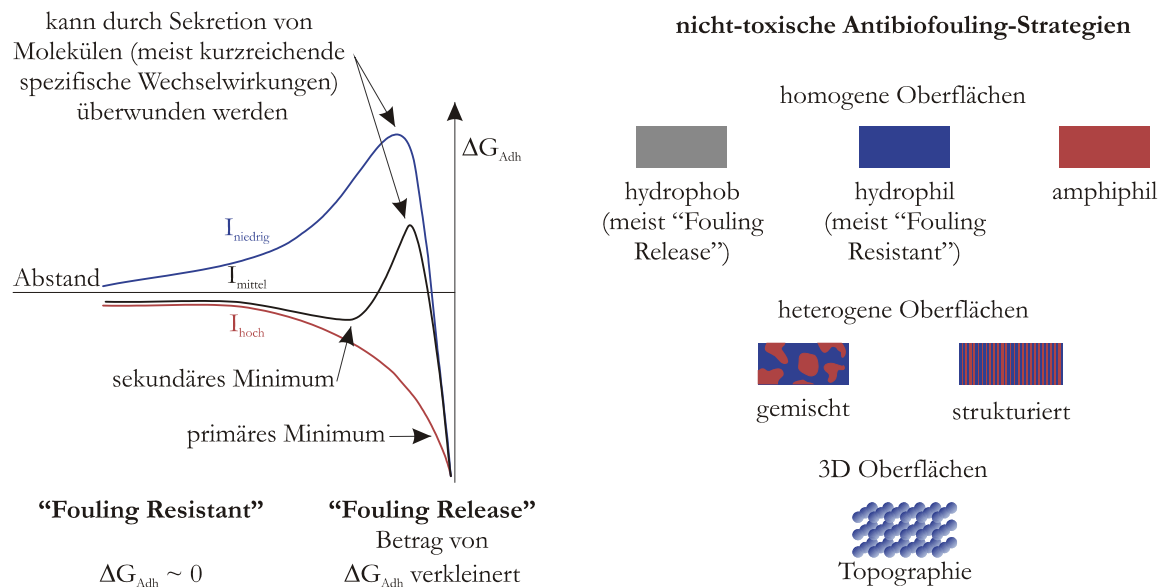


Abbildung 2. Freie Adsorptionsenthalpie für einen sich einer Oberfläche nähernden Mikroorganismus nach der erweiterten DLVO-Theorie und darauf aufbauende Gliederung der Konzepte von Antibiofouling-Oberflächen (angelehnt an [13] und [18]).

Um in diesen Prozess der Adhäsion nun zu intervenieren, wurden vor allem zwei völlig unterschiedliche nicht-toxische Konzepte für Antibiofouling-Oberflächen abgeleitet: Zum einen versucht man, die Freie Adsorptionsenthalpie nahe dem Wert 0 zu halten, so dass bei der Adsorption keine Energie frei wird und sie daher nicht begünstigt ist. Die durch die Beschichtung bedingte, meist sterische Abschirmung der Substratoberfläche führt dazu, dass der Abstand zwischen ihr und den sich nähernden Organismen so groß gehalten wird, dass weder ein sekundäres noch ein primäres Minimum ausgebildet werden kann. Hier spricht man von „Fouling Resistant“ Oberflächen (siehe Abbildung 2). Dabei haben vor allem Arbeiten der Gruppe um Whitesides zum Verständnis beigetragen, dass Kosmotrope und Wasserstoffbrückenakzeptoren diese inerten Eigenschaften aufweisen.<sup>[19, 20]</sup> Bekannte Beispiele für Polymere mit inerten Eigenschaften sind Polyethylenglycol (PEG)<sup>[1]</sup>, Polyoxazoline<sup>[18]</sup> oder Zwitterionen<sup>[18]</sup>. Zum anderen verfolgt man den Ansatz, die Adhäsion von Mikroorganismen auf der Oberfläche zwar zuzulassen, die Wechselwirkung zwischen ihnen aber in soweit zu minimieren, dass der Betrag der Freien Adsorptionsenthalpie und mit ihr die Tiefe des primären Minimums sehr gering ist. Dadurch kann der Biofilm durch leichte Scherkräfte wieder von der besiedelten Oberfläche abgelöst werden (wenn sich beispielsweise ein Schiff durch das Wasser bewegt). Solche als „Fouling Release“ bezeichneten (siehe Abbildung 2) Oberflächen werden vor allem durch Polymere mit niedriger Oberflächenenergie, niedrigem elastischen Modulus oder mikrophasenseparierte Strukturen von hydrophilen und hydrophoben Schichten realisiert. Die bekanntesten Beispiele für Polymere, mit denen sich solche Oberflächen realisieren lassen, sind Polysilikone oder Polyfluorosilikone.<sup>[3]</sup>

Beide Ansätze sind durch unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheiten realisierbar: Dabei werden homogene, heterogene oder mikrotopographisch angepasste Oberflächen verwendet (siehe Abbildung 2). Beispielsweise wurde auf Basis des natürlichen Vorbildes der Haut von Haien eine Oberfläche hergestellt, die eine exakte 3D Struktur besitzt.<sup>[21, 22]</sup> Fortgeschrittene Antibiofouling-Oberflächen kombinieren unterschiedliche Oberflächeneigenschaften. Unter Verwendung multifunktionaler amphiphiler Copolymere mit Fluoropolymer- und PEG-Einheiten konnten Oberflächen hergestellt werden, die sich ihrer Umgebung anpassen. Je nachdem, welcher Mikroorganismus sich der Oberfläche nähert, kann die Oberfläche hydrophob oder hydrophil erscheinen. Solche adaptiven Konzepte wurden erfolgreich von den Gruppen um Ober<sup>[18]</sup> und Wooley<sup>[23]</sup> eingeführt und von anderen weiterentwickelt<sup>[24]</sup>. Auch eine zusätzliche Nanostrukturierung solcher Oberflächen wurde beschrieben.<sup>[25]</sup> Aber auch Oberflächen, die sich durch einen externen Stimulus verändern, wurden bereits als schaltbare Antibiofouling-Oberflächen vorgeschlagen (siehe 2.2.2).

Auf Basis der beschriebenen unterschiedlichen Konzepte konnten bisher weitere Erkenntnisse erlangt und daraus vielversprechende Ansätze zur Herstellung von Antibiofouling-Oberflächen entwickelt werden. Allerdings ist dies bisher größtenteils im Labormaßstab geschehen und einige Ansätze lassen sich auch nicht ohne Weiteres in einem größeren Maßstab realisieren. Zusätzlich hat sich herausgestellt, dass vor allem Langzeitstabilität in biologischer Umgebung ein kritischer Punkt ist (beispielsweise sind bioinerte Oberflächen, die PEG enthalten, anfällig für oxidative Degeneration). Nicht zuletzt stellt die Anpassungsfähigkeit von Mikroorganismen durch gezieltes Sekretieren von EPS als Haftvermittler immer noch eines der größten Probleme dar: Mikroorganismen sind in der Lage sich auch an adaptive Oberflächen mit der Zeit anzupassen. Daher ist bis heute die Verwendung von Bioziden zur Abtötung der sich der Oberfläche nähernden Mikroorganismen immer noch die bevorzugte Wahl.

## Biozide Strategien

Biozide sind Substanzen, die in der Lage sind, Mikroorganismen zu töten. Eine besondere Beeinträchtigung der zuvor genannten Ansätze wird dadurch verursacht, dass Mikroorganismen in Biofilmen eine höhere Resistenz gegenüber Bioziden aufweisen als die entsprechenden planktonischen Lebewesen. So konnten Biofilme sogar in den Leitungen von Desinfektionstanks nachgewiesen werden.<sup>[7]</sup> Für diese außerordentliche Resistenz werden unterschiedliche Mechanismen verantwortlich gemacht.<sup>[9]</sup> Zum einen stellt die EPS-Matrix eine Diffusionsbarriere dar und verzögert somit die Penetration von Bioziden durch den Biofilm. Zum anderen besitzen die Organismen im Biofilm eine veränderte Wachstumsrate und wachsen wesentlich langsamer als planktonische Zellen. Daher nehmen sie Biozide auch insgesamt langsamer auf. Desweiteren geht man von der Existenz eines resistenten Phänotyps aus, den man Persister nennt. Biozide Strategien zur Vermeidung von Biofouling werden daher mit Fokus auf die Abtötung der planktonischen Organismen ausgelegt, bevor sich überhaupt ein Biofilm bilden kann. Dabei ist zu beachten, dass die Bildung von Biofilmen eher durch Zellteilung an der Oberfläche als durch Coadhäsion planktonischer Zellen geprägt ist.

Auch Antibiofouling-Ansätze auf Basis von Bioziden lassen sich in weitere Gruppen unterteilen. Zum einen unterscheidet man sie nach der Art des verwendeten Biozids (natürliche oder synthetisierte Biozide) vor allem aber in Biozide herauswaschende („Leaching“) und kontaktaktive („Non-Leaching“) Systeme.<sup>[26]</sup>

Bei den „Leaching“ Systemen unterscheidet man konventionelle Systeme, bei denen keine Bindung zwischen Biozid und Beschichtung vorhanden ist von Systemen, in denen ein Teil des Biozids kovalent mit der Beschichtung verbunden ist. Hierbei werden die Biozide beispielsweise durch Hydrolyse von (Meth)Acrylaten mit eingeschlossenen Bioziden oder mit bioziden Seitengruppen im Meerwasser zum Schutz von Schiffsrümpfen freigesetzt.<sup>[3]</sup> Eines der bekanntesten Biozide ist dabei Tributylzinn. Diese Beschichtungen sind aber in vielen Ländern verboten (siehe unten) und wurden durch Kupfer-Beschichtungen in Verbindung mit organischen „Booster“ Bioziden ersetzt. Man spricht hier von einer „selbstreinigenden Wirkung“<sup>[3]</sup>, da die Beschichtungen langsam erodieren (und dabei das Biozid freisetzen), was ebenfalls zu einer Ablösung eines eventuell entstandenen mikrobiellen Films führt (Opferoberfläche). Dies führt dazu, dass solche Beschichtungen in regelmäßigen Abständen erneuert werden müssen. Da die Biozide jedoch ständig in die Umgebung abgegeben werden und dabei eine sehr unspezifische Wirkung besitzen, akkumulieren sie und üben somit einen negativen Einfluss auf das Ökosystem aus. Dies war der Hauptgrund für das Verbot von Tributylzinn-Beschichtungen. Desweiteren führt die Verwendung von Antibiotika zur Entwicklung von Resistenzen bei Pathogenen. Zusätzlich sind solchen Ansätzen Grenzen in der Anwendung gesetzt: Es ist nicht möglich, „Leaching“ Systeme in Bereichen zu verwenden, in denen Menschen mit ihnen in Kontakt kommen. Dies ist vor allem in den Bereichen der Medizin, in denen Hygiene von äußerster Wichtigkeit ist, wie für Implantate, Katheter, Kontaktlinsen etc., von großer Relevanz.

Eine natürliche Alternative für solche „Leaching“ Systeme sind Substanzen, die das „Quorum Sensing“ der Mikroorganismen verhindern. Ein Beispiel hierfür ist das RNAlII inhibierende Peptid, welches erfolgreich die Kommunikation im Biofilm unterdrückt.<sup>[27]</sup>

Im Gegensatz zu „Leaching“ Systemen werden in „Non-Leaching“ Beschichtungen die Mikroorganismen erst getötet, wenn sie wirklich mit der Oberfläche in Kontakt treten. Solche Systeme haben den erheblichen Vorteil, dass sie keine Auswirkungen auf das Ökosystem besitzen und auch in breiteren Anwendungsgebieten wie medizinischen Bereiche bedenkenlos eingesetzt werden können. Dabei werden Antibiotika und antimikrobielle Peptide, aber meist kationische Strukturen in die Oberfläche fest eingebunden. Beispielsweise besitzt das natürlich vorkommende Chitosan antimikrobielle, kontaktaktive Eigenschaften.<sup>[26]</sup> Aber auch künstlich synthetisierte hydrophob quarternierte Amino-Verbindungen stehen im Fokus der Antibiofouling-Forschung (siehe 2.2.3).

## 2.2.2 Schaltbare Antibiofouling-Beschichtungen

Stimuli-responsive Polymere können durch einen externen Trigger scharfe, reversible Eigenschaftsänderungen aufweisen. Diese können sich beispielsweise in einer sprunghaften Änderung der



Löslichkeit, der Benetzbarkeit und/oder des Volumens zeigen, wie in Abbildung 3 schematisch für ein temperatur-responsives Polymer dargestellt ist.

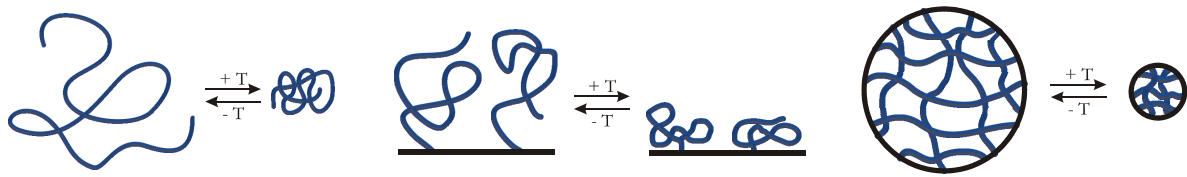


Abbildung 3. Schematische Darstellung von temperatur-responsiven Polymersystemen in Lösung, auf Oberflächen und als dreidimensionale Gele und deren Eigenschaftsänderungen.<sup>[28]</sup>

Die am besten untersuchten responsiven Polymersysteme sind solche, bei denen der Trigger die Temperatur ist. Das hier bei weitem bekannteste und auch in dieser Arbeit verwendete Polymer ist Poly(*N*-Isopropylacrylamid) (PNIPAAm). Die chemische Struktur ist in Abbildung 4 wiedergegeben.

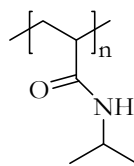


Abbildung 4. Strukturformel von Poly(*N*-Isopropylacrylamid) (PNIPAAm).

Die Schaltbarkeit in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur wird bei diesem Polymer durch ein empfindliches Gleichgewicht zwischen den hydrophilen und hydrophoben Gruppen verursacht. Die Schalttemperatur, auch „Lower Critical Solution Temperatur“ (LCST) genannt, liegt für PNIPAAm bei 32 °C<sup>[29]</sup>, ist jedoch auf unterschiedliche Weise (Copolymerisation, Colösungsmittel) beeinflussbar. Unterhalb dieser kritischen Temperatur dominieren die Wechselwirkungen der Polymerkette mit Wasser. Es werden Wasserstoffbrücken zwischen den hydrophilen Amid-Gruppen und den Wassermolekülen ausgebildet. Gleichzeitig kommt es zu einer hydrophoben Hydratation der eigentlichen Polymerkette und der Isopropyl-Gruppen. Dies bedeutet, dass die Wassermoleküle in näherer Umgebung der hydrophoben Segmente in ihrer Struktur gestört werden und durch die starke Wasserstoffbrückenverknüpfung eher der Struktur in Eis ähneln.<sup>[30]</sup> Durch die hohe Ordnung dieser Strukturen wird die Entropie des Systems herabgesetzt. Da dieser Beitrag jedoch klein ( $\leq 1 \text{ kcal/mol}$ )<sup>[31]</sup> ist, gleichzeitig aber auch Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden, resultiert insgesamt eine negative Mischungsentropie. PNIPAAm ist daher unterhalb von 32 °C in Wasser löslich. Die Stärke der Wasserstoffbrücken nimmt allerdings mit steigender Temperatur ab. Ab einer bestimmten Temperatur werden die attraktiven inter- und intramolekularen Kräfte in Form von Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophoben Wechselwirkungen der Polymerkette zu den Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser konkurrenzfähig. Folglich werden diese Wassermoleküle aus dem Polymer verdrängt und die Struktur der hydrophoben Hydratation wird zerstört. Der dabei freiwerdende entropische Beitrag dominiert nun die freie Energie des gesamten Systems. Dadurch wird das Polymer wasserunlöslich und fällt aus der Lösung aus. Wie in Abbildung 3 angedeutet, wird dies bei an Oberflächen gebundenen Polymeren auch von einem scharfen Volumenübergang und somit einer Änderung der Schichtdicke begleitet. Gleichzeitig ändert sich durch das Vorhandensein von Wassermolekülen beziehungsweise der diskontinuierlichen Freisetzung eben

dieser auch die Benetzbarkeit einer mit PNIPAAm beschichteten Oberfläche. Somit ist eine mit PNIPAAm beschichtete Oberfläche unterhalb der LCST von 32 °C hydrophil, oberhalb hydrophob.

Für die aus den beschriebenen Eigenschaftsänderungen resultierenden breiten Anwendungsgebiete von responsiven Polymeren wird auf den Überblick in der Literatur<sup>[32]</sup> verwiesen. Anwendungen im Bereich von Biomaterialien umfassen vor allem Polymere, deren Trigger eine Temperaturänderung im Bereich der Körpertemperatur um 37 °C ist. Damit findet PNIPAAm mit einer Schalttemperatur von 32 °C ein besonderes Interesse. Es konnte beispielsweise gezeigt werden, dass eine Schaltung der PNIPAAm-Ketten zur gezielten Adhäsion und Ablösung von Zellen genutzt werden kann.<sup>[33, 34]</sup> Auch das Polymer Poly(Oligo(ethylenglycol)methacrylat) (POEGMA) findet in diesem Zusammenhang immer mehr Beachtung,<sup>[35]</sup> da dessen Schalttemperatur durch die Copolymerisation von Monomeren mit unterschiedlicher Länge an Ethylenglycoleinheiten beliebig eingestellt werden kann.<sup>[36]</sup> Hierbei liegt der Fokus besonders auf der künstlichen Züchtung von Gewebe, da Oberflächen mit POEGMA unterhalb der Schalttemperatur die in 2.2.1 beschriebenen bioinerten Eigenschaften aufweisen.

Auf Basis dieser Kenntnis wurden temperatur-schaltbare Polymere für „Fouling Release“ Beschichtungen erstmals von der Gruppe um Lopez vorgeschlagen.<sup>[37]</sup> Durch eine Schaltung von PNIPAAm konnten 90 % der adsorbierten Mikroorganismen wieder abgelöst werden.<sup>[38]</sup> Jedoch ist hier zu beachten, dass von dieser Arbeitsgruppe die PNIPAAm-Ketten nur einmal geschaltet wurden.

### **2.2.3 Kontaktbiozide Antibiofouling-Beschichtungen auf Basis hydrophob quarternierter Amino-Verbindungen**

Wie bereits oben dargelegt, sind Beschichtungen, die Mikroorganismen dann töten, wenn sie mit der Oberfläche in Kontakt kommen, gerade aus Gründen der Anwendbarkeit in kritischer Umgebung von großem Interesse. Jedoch ist bei der Konzeptionierung solcher Ansätze zu beachten, dass auf Oberflächen immobilisierte Biozide oft durch die Reduzierung ihrer Mobilität ihre Aktivität verlieren. Die Gruppe um Klibanov präsentierte 2001 ein Konzept für Kontaktbiozide, das auf kovalent an die Oberfläche gebundene hydrophoben Polymerketten basiert.<sup>[39]</sup> Diese können mit den hydrophoben Zellmembranen von Bakterien und Pilzen wechselwirken, dadurch ihre Zellwandintegrität ändern und die Mikroorganismen somit töten.<sup>[40]</sup> Der Wirkmechanismus wird oft dadurch erklärt, dass die hydrophoben Ketten durch die Zellmembranen penetrieren und die Mikroorganismen regelrecht aufspießen. Die oben beschriebene Reduzierung der antimikrobiellen Eigenschaften durch die Wechselwirkung der einzelnen Ketten untereinander wird verhindert, indem eine positive Ladung an jede Monomereinheit des Polymers eingebracht wird. Dazu wurden meist Polymere mit Amino-Gruppen verwendet, da diese funktionelle Gruppe relativ einfach quarterniert und somit mit einer positiven Ladung versehen werden kann. Diese Ladung versteift die Polymerhauptkette und verhindert durch elektrostatische Abstoßung gleichzeitig die hydrophobe Wechselwirkung der Ketten untereinander, so dass die einzelnen Ketten separiert vorliegen (siehe Abbildung 5). Gleichzeitig besitzt sie den Nebeneffekt, dass die Ladung die meist netto negativ geladenen Mikroorganismen elektrostatisch anzieht, dadurch als Kontaktvermittler fungiert und daher zur

Effektivität des Kontaktbiozids beiträgt. Jedoch sollte eine zu hohe Ladungsdichte die hydrophobe Affinität zur Zellmembran schwächen und dadurch wiederum die Effektivität senken. Es handelt sich somit um ein empfindliches Gleichgewicht zwischen positiver Ladung und hydrophober Wechselwirkung.

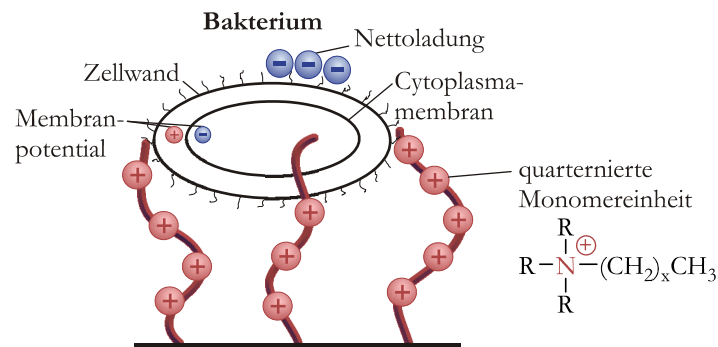


Abbildung 5. Schematische Darstellung des Kontaktbiozidkonzeptes auf Basis hydrophob quarnterierter Amino-Verbindungen am Beispiel eines Bakteriums nach Kilbanov et al.<sup>[4]</sup>

Die Gruppe um Kilbanov konnte die Wirksamkeit ihres Konzeptes beweisen, indem sie Poly(4-Vinylpyridin) (PVP) mit Hexylketten quarternierten und eine hohe bakterizide Wirkung gegen die gram-positiven Bakterien *Staphylococcus aureus* (94 %), *Staphylococcus epidermidis* (> 99 %) und auch gegen die gram-negativen Bakterien *Escherichia coli* (> 99 %) und *Pseudomonas aeruginosa* (> 99.8 %) nachweisen konnten.<sup>[39]</sup> In weiteren Arbeiten zum Gleichgewicht zwischen Ladung und hydrophoben Wechselwirkungen wurde Poly(ethylenimin) (PEI) mit Alkylketten unterschiedlicher Länge quarterniert.<sup>[41]</sup> Hier konnte beobachtet werden, dass mit längerer Alkylkette eine höhere Hydrophobizität erzielt werden konnte. Dies verbessert die Fähigkeit, die hydrophobe Zellmembran zu penetrieren. Jedoch sind auf Grund der hohen sterischen Hinderung die zu quarternierenden Amino-Gruppen für lange Alkylketten schlechter zugänglich als für kurze. Somit wirken diese Trends gegensätzlich. Es wurde daher ein Maximum des bakteriziden Effekts für die Quarternierung von PEI mit Hexylketten gefunden werden. Die zusätzliche Quarternierung der verbleibenden tertiären Stickstoffatome mit kurzen Methylketten erhöht die Ladungsdichte der Polymerkette insoweit, dass insgesamt auch ein erhöhter bakterizider Effekt gegenüber dem nur mit Hexylketten quarterniertem Polymer erhältlich wird.

Auf Basis dieses Konzeptes der bioziden Wirkung von hydrophob quarternierten Amino-Verbindungen wurden bis heute viele weitere Arbeiten veröffentlicht. Für einen Überblick und eine Einordnung in andere Kontaktbiozidkonzepte wird auf die Literatur<sup>[26]</sup> verwiesen. Dabei wurden unterschiedliche Polymere verwendet, die allerdings immer einen quarternierten Stickstoff enthielten. Es wurden unterschiedliche Mikroorganismen getestet und neben Bakterien und Pilzen auch die Wirksamkeit der Polymere gegen Viren gezeigt.<sup>[42]</sup> Es konnte keine Resistenzentwicklung nachgewiesen werden und die geringe Toxizität gegenüber Säugetierzellen wie menschlichen Zellen mit einer größtenteils zwitterionischen Zellmembran eröffnet diesem Konzept gerade im medizinischen Bereich breite Anwendung.<sup>[43]</sup> Im Allgemeinen konnte nachgewiesen werden, dass die verwendeten hydrophob quarternierten Polymere meist effektiver gram-positive Bakterien abtöteten als gram-negative. Dies wird meist mit der einfacheren Zellwandstruktur und damit vereinfachten Änderung der Zellwandintegrität der gram-positiven Bakterien erklärt (siehe Abbildung 6 (a)).<sup>[44]</sup> Jedoch ist gerade unter Berücksichtigung der

angesprochenen Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischen und hydrophoben Wechselwirkungen zu beachten, dass gram-negative Bakterien meist eine negativere Nettoladung besitzen (siehe Abbildung 6).<sup>[45]</sup>

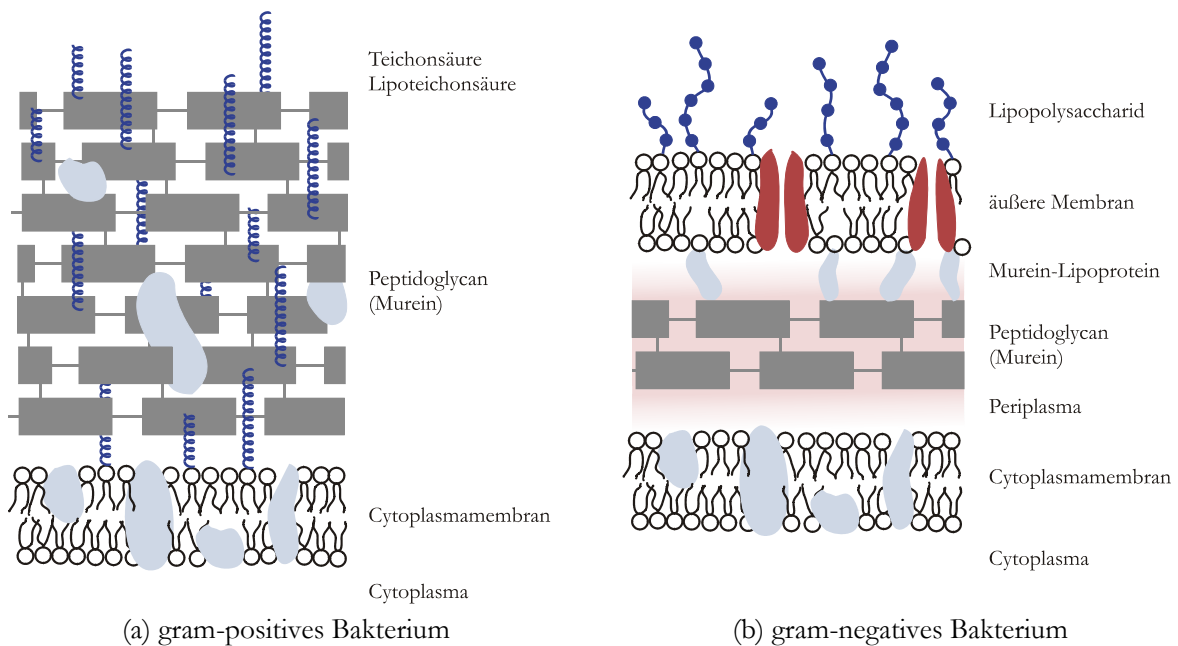


Abbildung 6. Schematische Darstellung des Aufbaus von Zellwänden für (a) gram-positive und (b) gram-negative Bakterien.<sup>[46]</sup>

Überraschenderweise zeigte die Gruppe um Kügler, dass Bakterien erst ab einem vom Typ und Zustand der Bakterien abhängigen Schwellenwert an positiver Ladungsdichte einer solchen Oberfläche getötet werden.<sup>[47]</sup> Dies bildete die Grundlage für den Vorschlag eines neuen Wirkmechanismus'. Dieser basiert darauf, dass die Polykationen einer hydrophob quarternierten Amino-Verbindung in der Lage sind, die strukturell essentiellen divalenten Kationen in der Zellmembran wie  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  zu ersetzen. Dadurch wird die Zellwandintegrität der Bakterien ebenfalls geschwächt, was den Tod zur Folge hat.

Bis heute ist noch nicht klar, welcher Wirkmechanismus den hydrophob quarternierten Amino-Verbindungen zu Grunde liegt. Dies liegt zum einen daran, dass die Methoden, die genutzt werden, um die Beschichtungen herzustellen, unkontrollierte Strukturen erzeugen. Dadurch können Informationen nur als gemittelte Werte erhalten werden. Zu anderen ist eine vorherige Charakterisierung der bioziden Komponente meist nicht möglich. Daher liegt der Fokus fast ausschließlich auf Oberflächencharakterisierungsmethoden, die in Bezug auf Wirkmechanismen nur indirekte Informationen liefern (siehe 2.3.1). Trotz allem wurde die Wirksamkeit in einer Vielzahl von Studien belegt. Es ergeben sich aber je nach Richtigkeit des vorgeschlagenen Wirkmechanismus' unterschiedliche Anforderungen an die herzustellenden Oberflächen: Für den Mechanismus des Aufspießens der Mikroorganismen nach Klibanov konnte gezeigt werden, dass die Schichtdicke der hydrophob quarternierten Polymere mindestens 75 nm sein muss, um die Cytoplasmamembran der Bakterien effektiv penetrieren zu können.<sup>[48]</sup> Im Gegensatz dazu erfordert der Kationenaustauschmechanismus nach Kügler eine Ladungsdichte von mindestens  $10^{13} - 10^{14}$  Ladungen/ $\text{cm}^2$ <sup>[47]</sup>. Dieser Wert wurde kürzlich von der Gruppe um Matyjaszewski auf  $\geq 5 \cdot 10^{15}$  Ladungen/ $\text{cm}^2$  nach oben hin verschoben.<sup>[48]</sup>

## 2.2.4 Selbstreinigende und kontaktbiozide Antibiofouling-Beschichtungen

Der größte Nachteil des Konzeptes von Beschichtungen, die hydrophob quarternierte Amino-Verbindungen enthalten, liegt darin, dass die Mikroorganismen durch elektrostatische Wechselwirkung an die Oberfläche gebunden werden. Unabhängig davon, ob sie getötet werden oder überleben, maskieren sie somit die unter ihnen liegenden Oberflächeneigenschaften. Durch die Adsorption eines Monolayers toter oder lebendiger Organismen wird die gesamte Aktivität der Oberfläche verloren. Es ist sogar denkbar, dass die Besiedlung einer solchen Monoschicht auf Grund der hohen Dichte an Biomasse (als potentielle Nahrungsquelle) erleichtert wird. Zwar kann durch Spülen mit einem kationischen Detergenz die Oberflächenfunktionalität wieder hergestellt werden<sup>[40]</sup>, jedoch ist ein externer Waschschriff nicht für alle Anwendungen realisierbar (beispielsweise bei Schiffsrümpfen). In der Literatur gibt es bisher nur sehr wenige Beispiele, in denen diese Limitierung der kontaktbioziden Oberflächen beseitigt wird. Der im Folgenden verwendete Begriff der selbstreinigenden Wirkung von kontaktbioziden Oberflächen muss deutlich von dem gleichen Begriff abgegrenzt werden, der auch für „Leaching“ Systeme verwendet wird. Bei den „Leaching“ Systemen handelt es sich bei der Selbstreinigung um einen Effekt einer Opferoberfläche. Eine erodierende Oberfläche reinigt sich selbst, da durch die Ablösung der obersten Schicht auch die darauf anhaftenden Mikroorganismen abgelöst werden. Im Gegensatz dazu muss eine kontaktbiozide Oberfläche selbstreinigende Eigenschaften an sich haben, die ihr nicht durch wiederholtes Auftragen immer wieder von neuem verliehen werden.

Die Gruppe um Tiller kombinierte den Ansatz einer „Fouling Resistant“ Oberfläche mit dem eines „Leaching“ Systems und eines Kontaktbiozids.<sup>[49]</sup> Dazu wurden der Oberfläche durch PEG-Ketten resistente Eigenschaften verliehen. Unterhalb dieser Ketten wurde eine Schicht aus Poly(ethylenimin-co-2-hydroxyethylacrylat) aufgetragen, die in der Lage ist, Silbernanopartikel zu komplexieren. Nanopartikuläres Silber übt bekanntermaßen eine biozide Wirkung aus. Das heißt, indem die Nanopartikel aus diesem System abgegeben werden, bekommt man ein „Leaching“ System. Dahingegen werden Mikroorganismen, die mit der Oberfläche in Kontakt treten, ebenfalls getötet. Dieses aufwendige, jedoch wirksame Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung, basiert vor allem auf der Tatsache, dass die planktonischen Mikroorganismen getötet werden und durch die inerte Oberfläche verhindert wird, dass diese an die Oberfläche adhärieren. Zusätzlich besitzt eine solche Oberfläche die typischen Limitierungen eines „Leaching“ Systems in Bezug auf die Anwendungsgebiete (siehe 2.2.3).

Mit Fokus auf die besonderen Anforderungen an Implantate, entwickelte die Gruppe um Jiang das Konzept einer sich selbst sterilisierenden und gleichzeitig „Fouling Resistant“ Oberfläche.<sup>[50]</sup> Biofilme auf Implantaten sind die Hauptursache für deren Versagen. Daher müssen diese im Zuge der Operation steril sein. Jedoch üben auch tote adhärerte Mikroorganismen immunologische Abwehr- und Entzündungsreaktionen aus. Gleichzeitig können solche Oberflächen auch nicht die hohen Anforderungen eines Implantates mit einer biokompatiblen, „Fouling Resistant“ Oberfläche erfüllen. Daher entwickelte die Gruppe eine Oberfläche, die zunächst kontaktbiozide Eigenschaften auf Basis von Poly(N,N-Dimethyl-N-(ethoxycarbonylmethyl)-N-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-Ammoniumbromid) besitzt. Durch einen Hydrolyseschriff der endständigen Estergruppe entsteht eine zwitterionische Oberfläche, die

zum einen die adsorbierten Bakterien desorbiert, zum anderen aber auch biokompatible, und „Fouling Resistant“ Eigenschaften aufweist. In einer Weiterentwicklung wurde dieser Oberfläche Salicylat als Gegenion anstatt des Bromids hinzugegeben.<sup>[51]</sup> Dadurch konnten über eine beliebig einstellbare Freisetzung des Entzündungshemmers Salicylat auch planktonische Bakterien abgetötet werden, was das Versagen von Implantaten minimierte. Jedoch ist für beide Oberflächen der entscheidende Hydrolyseschritt nur einmal möglich – dies schränkte weitere Anwendungsgebiete stark ein.

In einer erst kürzlich erschienenen Arbeit wurde eine Kombination von temperaturschaltbaren und bioziden Eigenschaften einer Oberfläche vorgestellt.<sup>[52]</sup> Es wurden Copolymere von 2-(2-Methoxyethoxy)ethylmethacrylat und Oligo(ethylenglycol)methacrylat mit temperaturschaltbaren und bioinerten Eigenschaften synthetisiert und an die Hydroxygruppen dieses Copolymers ein Peptid mit antimikrobiellen Eigenschaften gepropft. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Temperaturschaltbarkeit antimikrobielle Eigenschaften oder „Fouling Resistant“ Eigenschaften reversibel eingestellt werden können, je nachdem, ob das Peptid frei an der Oberfläche vorliegt oder im kollabierten Gel eingeschlossen wird. Jedoch wechselwirkt das Peptid so stark mit den getöteten Bakterien, dass weder durch die einfache Temperaturschaltung noch durch zusätzliche Spülschritte die adhärennten Mikroorganismen von der Oberfläche entfernt werden konnten. Somit leidet dieses Konzept genau unter der Limitierung der meisten kontaktbioziden Oberflächen: Die toten Mikroorganismen verbleiben an der Oberfläche und schirmen ihre Eigenschaften ab.

Somit sind Oberflächen, die Eigenschaften von Kontaktbioziden mit der Möglichkeit der Selbstreinigung kombinieren, in der Literatur eher unbekannt.

## **2.3 Verfahren zur Herstellung von Antibiofouling-Oberflächen**

### **2.3.1 Überblick über verwendete Beschichtungsverfahren**

Die Vielzahl an Grenzflächen, an denen Biofilmbildung und somit auch Biofouling auftreten kann, wird in der Anzahl an unterschiedlichen Herstellungsmethoden für Antibiofouling-Beschichtungen widerspiegelt. So divers die Anwendungen sind, genauso unterschiedlich sind auch die Anforderungen an die Oberfläche und ihre Darstellung. In Abbildung 7 findet sich ein Überblick über die in der Literatur gängigen Antibiofouling-Beschichtungsmethoden. Dabei sind die Methoden in zwei Hauptgruppen zu unterteilen: (1) In direkte Beschichtungsmethoden und (2) in nachträgliche Funktionalisierung von bereits bestehenden Oberflächen. Legt man den Fokus auf eine vorherige Charakterisierungsmöglichkeit der aktiven, Antibiofouling-Eigenschaften ausübenden Komponente, so sind nicht alle Wege des in Abbildung 7 dargestellten Schemas verfügbar. Da jedoch in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf einer praktikablen Anwendbarkeit in Korrelation mit den damit verbundenen Antibiofouling-Eigenschaften liegt, wurden Wege verfolgt, bei denen eine vorherige Charakterisierung eine Beziehung zu den resultierenden Oberflächeneigenschaften erlaubt. Dazu müssen die aktiven Komponenten zunächst synthetisiert, charakterisiert und anschließend in eine Beschichtung eingebunden werden.

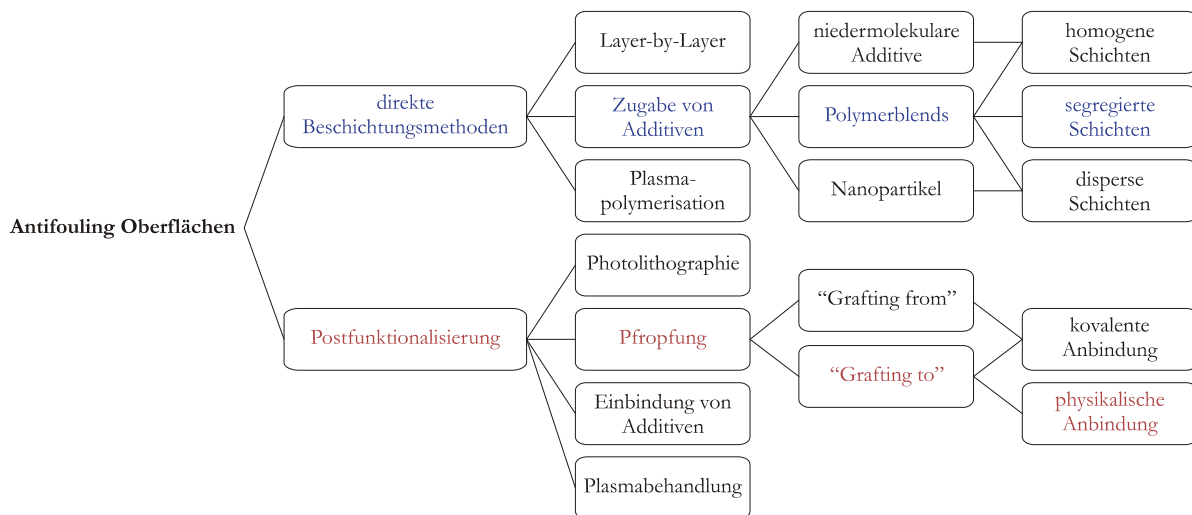


Abbildung 7. Überblick über gängige Antibiofouling-Beschichtungsmethoden mit Einordnung der in dieser Arbeit verwendeten Strategien (farblich gekennzeichnet).

Unter diesem Gesichtspunkt besitzen gerade Polymere besondere Eigenschaften: Die Möglichkeit jeder einzelnen konstitutionellen Einheit der Polymerhauptkette mit einem anderen Polymer/Substrat in Wechselwirkung zu treten, vervielfacht die resultierende freiwerdende Energie im Vergleich zu niedermolekularen Substanzen in solch einem Ausmaß, dass eine äußerst stabile Verankerung resultiert.<sup>[53]</sup> Dabei ist vor allem auch der geringere entropische Verlust durch die Ausbildung mehrerer Verknüpfungspunkte pro Molekül im Vergleich zu kleineren Substanzen eine treibende Kraft. Es können somit durch rein physikalische Vernetzung Strukturen entstehen, die ähnliche Eigenschaften aufweisen wie entsprechende chemisch vernetzte Polymere. Dabei konnte gezeigt werden, dass einzelne Polymersegmente in Polymerarchitekturen wie Block- oder Pfpfropcopolymeren eine wesentlich stärkere Wechselwirkung zu anderen Polymeren ausbilden als vergleichbare statistische Copolymere mit den gleichen, sich jedoch ständig abwechselnden konstitutionellen Einheiten.<sup>[54]</sup> In solchen Polymerarchitekturen verhalten sich die unterschiedlichen Segmente wie Homopolymere, sie sind jedoch durch eine kovalente Bindung miteinander verknüpft. Dies bedeutet, dass die unterschiedlichen einzelnen Eigenschaften auch gezielt genutzt werden können.<sup>[55]</sup> Verknüpft man also einen Polymerblock, der Antibiofouling-Eigenschaften besitzt, mit einem weiteren Polymerblock, der mit einem gängigen Beschichtungspolymer in Wechselwirkung treten kann, so gewinnt man ein hohes Maß an Stabilität der Antibiofouling-Beschichtung mit der Möglichkeit zur vorherigen Charakterisierung der Polymerarchitektur.

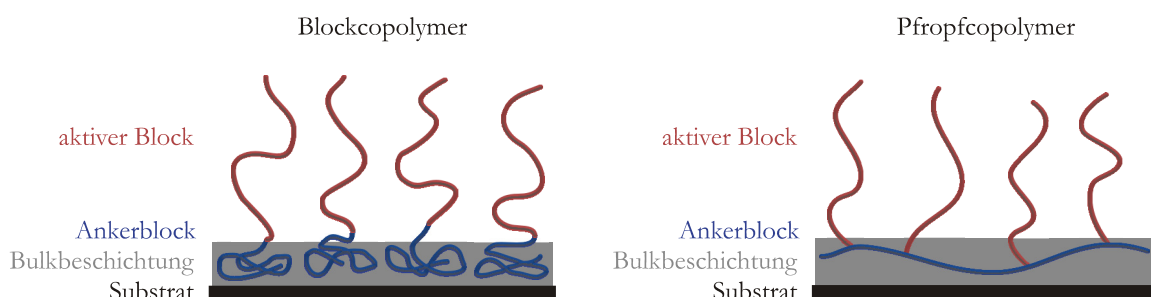


Abbildung 8. Zielstrukturen für die in dieser Arbeit verwendeten Antibiofouling-Beschichtungen auf Basis von Polymerarchitekturen.

Gleichzeitig kann man von den Filmbildungseigenschaften des Beschichtungspolymers profitieren. Konkret bedeutet dies, dass Block- oder Pfropfcopolymere mit einer aktiven Komponente und einem Ankerblock zu der in Abbildung 8 dargestellten Zielstruktur führen können.

Dieses Konzept ist mit weiteren Vorteilen verbunden, da durch die Wahl des Bulkpolymers die Haupteigenschaften der Beschichtung gezielt gesteuert werden können, während sich die aktiven Polymerstrukturen lediglich an der Grenzfläche befinden. Dies hat zur Folge, dass nur geringe Mengen an Polymerarchitekturen benötigt werden. Ein solches Konzept ermöglicht es zum einen, bereits bestehende polymere Oberflächen nachträglich zu funktionalisieren (Adsorption/Entrapment siehe 2.3.2). In dieser Arbeit wird Polysulfon (PSf) als hydrophobes Modellpolymer verwendet. Zum anderen eröffnet dieses aber auch eine direkte Beschichtungsmöglichkeit durch ein oberflächensegregiertes Polymerblend (Oberflächensegregation durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung siehe 2.3.3), bei dem in dieser Arbeit Poly(*n*-Butylmethacrylat) (PBMA) als Bulkbeschichtung verwendet wird. Beide Modellpolymere PSf und PBMA sind bekannt für ihre guten Filmbildungseigenschaften. Um eine aktive Komponente effektiv in diese Schichten einzubringen, wird als Anker das chemisch verwandte Poly(*n*-Butyl(meth)acrylat) (PB(M)A) verwendet.

In der Literatur werden die Eigenschaften vor allem von Blockcopolymeren bisher größtenteils für eine selektive Adsorption an Substrate zur systematischen Eigenschaftsveränderung genutzt.<sup>[55]</sup> Dies wird vor allem durch die erfolgreiche sterische Stabilisierung von Partikeln in Lösung durch Blockcopolymere motiviert. Durch die gezielte Wahl eines selektiven Lösungsmittels kann die Adsorption nur eines Blockes an die Oberfläche gesteuert werden. Dabei werden, wie in dieser Arbeit auch, größtenteils chemisch ähnliche Polymere für den Ankerblock und das Substratpolymer gewählt. Klassische Beispiele sind hier Polystyrol (PS)/PSI<sup>[56]</sup>, Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP)/Mica<sup>[57]</sup> oder P2VP/Silica<sup>[58]</sup>, aber auch Polymere, die als aktiven Block PEG als bioinertes Polymer enthalten in Verbindung mit unterschiedlichen Ankerblöcken<sup>[59, 60]</sup>. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass je nach Wahl des Substrates die unterschiedlichen Segmente einer Polymerarchitektur als Ankerblock dienen können. Dies konnte indirekt nachgewiesen werden, indem ein Poly(ethylenglycol)-*block*-Poly(propylenoxid)-*block*-Poly(ethylenglycol) an hydrophilisiertes und hydrophobisiertes Silica adsorbiert wurde.<sup>[61]</sup> Nur für den Fall, in dem der hydrophobe Poly(propylenoxid)-Block mit der hydrophoben Oberfläche wechselwirkt und somit der inerte PEG-Block frei beweglich an die Oberfläche gebunden ist, wurde eine proteinresistente Oberfläche geschaffen. Nur eine Arbeit berichtet über die Darstellung einer Oberfläche mit bioziden Eigenschaften auf Basis hydrophob quarternierter Amino-Verbindungen durch solch einen „grafting to“ Ansatz.<sup>[62]</sup> Hier liegt der Fokus jedoch ganz klar auf der Grundlagenforschung des Wirkmechanismus‘ und es werden keine weiteren Experimente in Bezug auf die Anwendbarkeit als Beschichtungsmethode durchgeführt.

Von diesen aus der Literatur bekannten Adsorptionen von Blockcopolymeren wird zwar ein hohes Maß an Stabilität erwartet, jedoch ist die Anwendung als Antibiofouling-Oberfläche zu berücksichtigen. Unter teilweise drastischen Umweltbedingungen könnte mit der Zeit eine Desorption eintreten. Dies kann je nach Anwendung beispielsweise für Patienten ernste Folgen haben, ist aber auch in anderen Fällen nicht wünschenswert, gerade wenn es sich dabei um biozide Polymere handelt (siehe oben). Daher sollte die in



Abbildung 8 dargestellte Zielstruktur nicht nur einen adsorbierten Ankerblock umfassen, sondern durch die Ausbildung eines physikalischen Netzwerkes mit dem Beschichtungspolymer die Stabilität der Verankerung verbessert werden. Die in dieser Arbeit verfolgten Strategien, um diese Struktur auszubilden, werden in den folgenden Kapiteln erklärt.

### 2.3.2 Funktionalisierung durch Adsorption/Entrapment

Der Begriff des Entrapments wurde erstmals von Ruckenstein und Chung vorgeschlagen<sup>[63]</sup>: Er umfasst einen Postfunktionalisierungsansatz zur gezielten Einbringung eines Funktionalisierungsgenizes in den Oberflächenfilm eines polymeren Substrates. Dieser Prozess beruht auf der Verwendung von zwei Lösungsmitteln und einem amphiphilen Funktionalisierungsgeniz. Dabei ist das erste Lösungsmittel so gewählt, dass es das Funktionalisierungsgeniz lösen kann und gleichzeitig die obere Schicht des hydrophoben polymeren Substrates anquellen lässt. Das Funktionalisierungsgeniz kann mit dem hydrophoben Teil/Block mit der hydrophoben Oberfläche wechselwirken und in das gelockerte Netzwerk eindringen. Anschließend wird das erste Lösungsmittel gegen ein zweites (Nicht)Lösungsmittel, meist Wasser, ausgetauscht. Der hydrophile Teil/Block des Funktionalisierungsgenizes richtet sich dadurch zum für ihn guten Lösungsmittel Wasser hin aus. Durch die vollständige Entquellung des Substrates auf Grund der Eigenschaft des Wassers als Nichtlösungsmittel wird der hydrophobe Teil fest in seiner obersten Schicht eingebettet. Dadurch kommt es zur Bildung eines physikalischen Netzwerkes zwischen dem Ankerblock und der obersten polymeren Schicht des Substrates, so dass, wie in Abbildung 9 gezeigt, die gewünschte Zielstruktur dieser Arbeit erhalten werden kann.

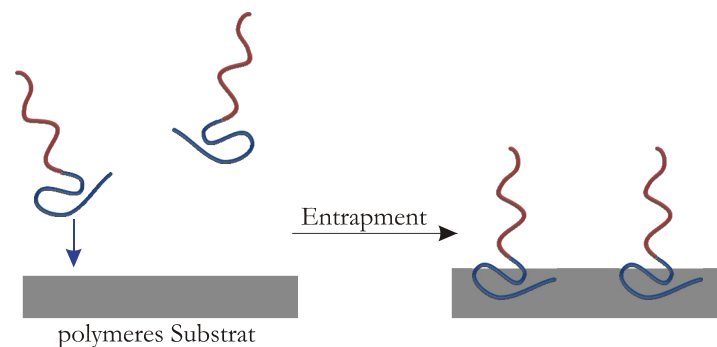


Abbildung 9. Zielstruktur des (Adsorptions)/Entrapment-Prozesses als Postfunktionalisierungsansatz am Beispiel eines amphiphilen Blockcopolymers.

Dieses Verfahren wurde bereits angewendet, um die Biokompatibilität von Polymilchsäure durch Entrapment von Biomakromolekülen zu verbessern.<sup>[64, 65]</sup> Auch kompliziertere Oberflächengeometrien sind diesem Ansatz zugänglich, wie durch die erfolgreiche Funktionalisierung von Polypropylen Mikrofiltrationsmembranen mit amphiphilen Alkyloligoethylenglycolether gezeigt werden konnte.<sup>[66]</sup> Es muss jedoch beachtet werden, dass die Stabilität der resultierenden funktionalen Oberfläche ein kritischer Punkt bleibt. Dieser kann vom Gesichtspunkt der Anwendungsgebiete durch die wiederholte Imprägnierung nach Verlust der Funktionalität sicherlich ausgeglichen werden. Dabei wird allerdings das Ausbluten des Funktionalisierungsgenizes in die Umwelt nicht verhindert.

Weitere Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass die Adsorption der Makromoleküle an die Oberfläche ein wichtiger Teilschritt in diesem Postfunktionalisierungsansatz ist.<sup>[67]</sup> Verwendet man daher als erstes Lösungsmittel ein Gemisch aus einem organischen Lösungsmittel und zusätzlich Wasser, so kann die Adsorptionstendenz des hydrophoben Blocks des Funktionalisierungsmittels an die hydrophobe Oberfläche verstärkt werden. Dieser als Adsorption/Entrapment-Prozess bezeichnete Ansatz hat den Vorteil, dass durch die effizientere Adsorption nur niedrige Konzentrationen an Funktionalisierungsmittel in der ersten Lösung nötig sind. Diese Methode wurde erstmals angewendet, um Polystyrol mit Polystyrol-*block*-Polynaphthalen-*block*-Polymethacrylsäure aus Dioxan:H<sub>2</sub>O 80:20 zu funktionalisieren, wobei jedoch der Name Adsorption/Entrapment-Prozess nicht verwendet wurde.<sup>[56]</sup> Bisher sind in der Literatur jedoch noch keine Arbeiten bekannt, die auf Basis dieses Konzeptes einer Oberfläche nachträglich temperaturschaltbare oder kontaktbiozide Oberflächeneigenschaften verleihen.

### 2.3.3 Oberflächensegregation durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung

Zur vergleichenden Ergänzung zu der in 2.3.2 beschriebenen Postfunktionalisierungsmethode wurde eine weitere, allerdings direkte Beschichtungsmethode unter Verwendung der gleichen Polymerarchitekturen angewendet. Dabei sollen Substrate in einem anstrichähnlichen Verfahren beschichtet werden. Der Fokus liegt auch hier auf der Leistungsfähigkeit der Beschichtung, die zum einen durch die Hauptkomponente und -struktur der Bulkbeschichtungen bestimmt wird. Zum anderen resultieren aus der Oberflächenzusammensetzung, -mikrostruktur und -funktionalität zusätzliche positive Eigenschaften. Es konnte gezeigt werden, dass durch gezielte Steuerung der Oberflächeneigenschaften von Beschichtungen die Benetzbarkeit, Adhäsionseigenschaften und damit Biokompatibilität und Fouling Resistenz beeinflussbar sind.<sup>[68]</sup> Die Zielstruktur, in der eine Polymerarchitektur der Oberfläche durch Segregation gezielte Funktionalität verleiht, ist in Abbildung 10 dargestellt.

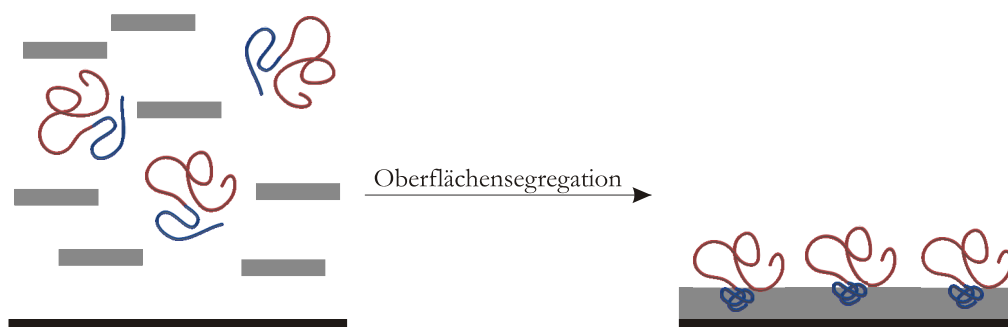


Abbildung 10. Zielstruktur einer oberflächensegregierten Schicht als direkte Beschichtungsmethode am Beispiel eines Blockcopolymers.

Bergbreiter und Srinivas stellten eine Methode vor, in der ein Blockooligomer mit der Hauptkomponente in einem Polymerblend gemischt wird und durch Selektivität eine Anhäufung des Additivs im Oberflächenvolumen des getrockneten Films erzielt werden kann.<sup>[69]</sup> Dabei erhielten sie eine stabile Funktionalisierung mit besserer Selektivität zur Oberfläche für geringe Mengen an Additiv und Additive mit höherer Molmasse.<sup>[70]</sup> In der Literatur herrscht bisher immer noch Uneinigkeit, welcher Prozess die Anreicherung des Additives dominiert.<sup>[71-73]</sup> Zum einen werden die Unterschiede in der Freien

Oberflächenenergie zwischen Additiv und Hauptkomponente verantwortlich gemacht, zum anderen führt die Tatsache, dass die konfigurationelle Entropie pro Kettensegment an starren Oberflächen geringer ist als innerhalb einer Schicht, dazu, dass sich Additive mit niedrigen Molmassen eher an der Oberfläche anreichern sollten. Bisher findet die Technik der oberflächensegregierten Schichten die häufigste Anwendung für Additive mit niedriger Oberflächenenergie wie beispielsweise Poly(dimethylsiloxane).<sup>[74-76]</sup> Es konnten aber auch Polyurethane mit antimikrobiellen Oberflächeneigenschaften durch Einbringung von fluorierten weichen Blöcken, die selektiv an die Oberfläche des Films wandern, hergestellt werden.<sup>[77]</sup> Auch oberflächensegregierte Schichten mit temperatur-responsiven Eigenschaften wurden durch Einbringung von Poly(oligo(ethylenglycol)) bereits hergestellt.<sup>[78]</sup> Neuere Arbeiten bezüglich oberflächensegregierter Schichten zielen aber auch auf Fouling Resistenz und Blutkompatibilität durch Verwendung von PEG-haltigen Additiven.<sup>[79, 80]</sup> Jedoch ist für fast alle Blends immer noch eine Nachbehandlung durch „Annealing“ oberhalb der Glasatemperatur der Hauptkomponente nötig. Dadurch kann die Oberflächensegregation und somit die Funktionalität erheblich verbessert werden. Dieser Schritt limitiert allerdings Anwendungsbereiche: Vor allem die Beschichtung großer Flächen ist dieser Methode nicht zugänglich. Im Endeffekt handelt es sich somit auch nicht um einen Prozess mit nur einem Schritt, da ein zweiter Nachbehandlungsschritt nötig ist. Wenige Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf die Oberflächensegregation bereits schon während der Herstellung.<sup>[74, 81]</sup> Hier konnte ein starker Einfluss auf die resultierende trockene Struktur beobachtet werden. Diese Erkenntnis könnte zur Herstellung der in dieser Arbeit gewünschten Zielstruktur in nur einem Schritt beitragen.

## 2.4 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

### 2.4.1 Allgemeiner Mechanismus

Um die in Abbildung 8 dargestellten Zielstrukturen dieser Arbeit zu erreichen, werden Polymerarchitekturen aus einem Block mit Antibiofouling-Eigenschaften und einem Ankerblock benötigt. Dies lässt sich in der Architektur eines Block- und Pfropfcopolymers realisieren. Der Zugang zu solchen Polymeren wird in dieser Arbeit durch die Verwendung der „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP) ermöglicht, da diese bereits erfolgreich für viele bioaktive Oberflächen und Biomaterialien angewendet wurde.<sup>[82]</sup> Die Argumentation zur Verwendung der ATRP im Gegensatz zu anderen gängigen lebenden Polymerisationen ist in der Literatur<sup>[83]</sup> zu finden.

1965 konnte die Gruppe um Szwarc erstmals durch Verwendung von Hochvakuumtechniken Abbruchsreaktionen bei der anionischen Polymerisation von unpolaren Vinyl-Monomeren minimieren. Daraus entstand die Definition für den Begriff der lebenden Polymerisation als ein Kettenwachstum ohne Kettenabbruchsreaktionen wie Termination und Transfer.<sup>[84]</sup> 1995/96 wurde von Wang und Matyjaszewski<sup>[85]</sup> und von der Gruppe um Sawamoto<sup>[86]</sup> nahezu gleichzeitig diese Eigenschaft auch bei einer radikalischen Polymerisation beobachtet. Mittlerweile führte die Entwicklung dieser Polymerisationstechniken zu einer Anpassung der oben gegebenen Definition. Eine kontrollierte

Polymerisation ist durch einen linearen Anstieg des Molgewichts mit dem Umsatz und gleichzeitige niedrige Molgewichtsverteilung, das heißt Polydispersitätsindices unter 1.5, definiert. Für einen lebenden Mechanismus muss das hergestellte Polymer allerdings zusätzlich reinitiiierbar sein, das heißt, dass beispielsweise Blockcopolymerstrukturen zugänglich sein müssen.<sup>[84]</sup>

Diese hohen Anforderungen sind in der ATRP realisiert durch das in Abbildung 11 dargestellte dynamische Gleichgewicht zwischen einer aktiven und einer schlafenden Spezies. Dieses Gleichgewicht ermöglicht ein simultanes Wachsen aller Ketten, während die Radikalkonzentration so gering gehalten wird, dass Terminationsreaktionen minimiert werden.

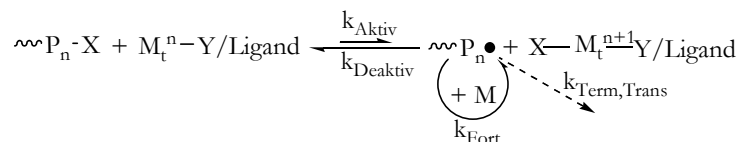


Abbildung 11. Allgemeiner Mechanismus der ATRP, Erläuterung siehe Text.

Die schlafende Spezies  $\text{P}_n\text{-X}$  ist eine Alkylhalogenidverbindung. Durch einen Redoxprozess kann ein reversibler, homolytischer Bindungsbruch der kovalenten Kohlenstoff-Halogen-Bindung initiiert werden. Dieser Prozess wird durch einen Metallkomplex  $\text{M}_t^n\text{-Y/Ligand}$  katalysiert. Aus der schlafenden wird somit eine aktive Spezies  $\text{P}_n\bullet$  mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Aktiv}}$  gebildet. Wie bereits oben gesagt, handelt es sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion. Dies bedeutet, dass der nun oxidierte Katalysatorkomplex  $\text{M}_t^{n+1}\text{-Y/Ligand}$  die aktive Spezies auch wieder mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Deaktiv}}$  in den schlafenden Zustand zurück überführen kann. Diese oxidierte Form des Komplexes wird daher auch als Deaktivator bezeichnet. Nur die aktive Spezies, die ein Radikal darstellt, kann mit einer Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Fort}}$  ein Monomer  $\text{M}$  anlagern und dadurch wachsen. Da Radikalreaktionen meist sehr unkontrolliert verlaufen, findet hier der Kernprozess statt, der die ATRP zu einer kontrollierten Polymerisation macht: Optimalerweise wird die aktive Spezies nach jeder Anlagerung eines Monomers wieder deaktiviert. Eine Regulierung erfolgt über das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{Deaktiv}}$  zu  $k_{\text{Fort}}$ . Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Deaktiv}}$  muss so groß sein, dass das Gleichgewicht der Reaktion weit auf der linken, das heißt schlafenden Seite liegt, um die Konzentration an aktiver Spezies so gering wie möglich zu halten. Dadurch werden Kettenabbruchsreaktionen mit einer Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Term, Trans}}$  vermieden. Diese Abbruchsreaktionen sind die gleichen wie die in einer konventionellen, freien radikalischen Polymerisation. Sie werden aber in der ATRP durch die Verlagerung des Gleichgewichts so weit unterdrückt, dass nur ca. 5 % aller Ketten irreversibel terminiert sind. Zusätzlich sind die Abbruchsreaktionen in der ATRP kettenlängenabhängig, da mit steigender, simultan wachsender Molmasse die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Kettenenden zueinander diffundieren und miteinander reagieren können, geringer wird.<sup>[84]</sup> (Im Gegensatz zur freien radikalischen Polymerisation, bei der ständig neue Radikale durch niedermolekulare Initiator-moleküle gebildet werden, die dann mit einer hohen Diffusionsgeschwindigkeit das aktive Kettenende terminieren können.) Zusätzlich wird die Wahrscheinlichkeit von Terminationen mit höherem Umsatz durch den persistenten Radikaleffekt reduziert.<sup>[87]</sup> Ein persistentes Radikal ist stabil unter den Bedingungen, unter denen es entsteht. Diese

Radikale kombinieren nicht mit sich selbst, was oft durch sterische Faktoren bedingt ist. In der ATRP ist der Deaktivator, also ein oxidiertes Katalysatorkomplex, ein persistentes Radikal. Es kann nur mit der sich fortpflanzenden Kette rekombinieren. Jedoch können die Terminationsreaktionen der aktiven Polymerspezies nicht vollständig verhindert werden. Dies bedeutet, dass mit jeder Rekombination zweier Polymerradikale zwei persistente Radikale irreversibel im Überschuss entstehen. Es entsteht also ein selbstregulierender Effekt in Abhängigkeit vom Umsatz: die erhöhte Konzentration an Deaktivator hat nach Le Chatelier eine Gleichgewichtsverschiebung zur schlafenden Spezies hin zur Folge. Dies wiederum bedeutet eine erhöhte Kontrolle über die Polymerisation. Die Kinetik der ATRP ist im Bezug auf das in Überschuss vorliegende Monomer erster Ordnung.<sup>[84]</sup> Bedingt durch den persistenten Radikaleffekt sind Auftragungen der Kinetik erster Ordnung für das Monomer nur gegen die Polymerisationszeit<sup>2/3</sup> linear ( $\ln(M_0/M_t)$  gegen  $t^{2/3}$  ist linear).

Eine erfolgreiche Kontrolle über diese Reaktionsbedingungen erlaubt den Zugang zu komplizierten Polymerarchitekturen. Auf Grund der Stabilität der schlafenden Spezies, kann diese aufgereinigt werden und anschließend als Makroinitiator in einer neuen Polymerisation mit anderen Monomeren genutzt werden. Eben diese Reinititierbarkeit der schlafenden Spezies definiert die ATRP als lebende Polymerisation.

Insgesamt besteht ein oft nur empirisch zu ermittelnder empfindlicher Zusammenhang zwischen der Wahl des Halogenatoms und des Lösungsmittels in Abhängigkeit vom jeweiligen Monomer und dem Einfluss von Temperatur, den Konzentrationen und der Löslichkeit des reduzierten beziehungsweise oxidierten Komplexes. Im Folgenden sollen die Anforderungen an den Katalysator, das gewählte Halogenatom und die Synthesesequenz für Polymerarchitekturen kurz skizziert werden.

Der Katalysator ist ein durch einen Liganden komplexiertes Übergangsmetall mit mindestens zwei Oxidationsstufen, die durch die Aufnahme oder Abgabe eines Elektrons von einander getrennt sind. Die Änderung der Oxidationszahl sollte mit einer Erweiterung der Koordinationssphäre einhergehen, damit das homolytisch abgespaltene Halogenatom mit in den Komplex eingebunden werden kann. Dazu sollte auch eine gewisse Affinität des Übergangsmetalls zu Halogenen bestehen. Am häufigsten wird daher Kupfer verwendet. Jedoch finden auch Ruthenium, Nickel, Eisen, Palladium, Rhodium, Rhenium, Molybdän und Cobalt in einigen Arbeiten erfolgreiche Anwendung. Die Aufgabe des Liganden ist es, das Metallsalz durch Komplexbildung im Lösungsmittel zu lösen. Das Gegenion des Metallsalzes, meist ein Halogen oder Pseudohalogen, ist im Komplex meist ionisch oder kovalent an das Metall gebunden.

Die Aktivität des Liganden ist durch mehrere Faktoren bestimmt.<sup>[88]</sup> Generell lässt sich sagen, dass ein Ligand, der einen sehr stabilen M(II)-Komplex bildet, einen sehr reduzierend und katalytisch aktiven korrespondierenden M(I)-Komplex bildet. Wird Kupfer als Übergangsmetall verwendet, so enthalten die benutzten Liganden meist Stickstoff. Bei multidentaten Liganden hängt ihre Reaktivität von der Anzahl der Verknüpfungseinheiten zwischen den einzelnen Stickstoffatomen ( $C4 \ll C3 < C2$ ) und vom Koordinationswinkel ab.<sup>[89]</sup> Eine verzweigte Topologie ist generell reaktiver als eine lineare oder zyklische. Ebenso spielt die chemische Natur des Liganden eine Rolle, da die Reaktivität in der Reihenfolge

Arylamin < Arylimin < Alkylamin ~ Pyridin zunimmt. In der ATRP häufig verwendete Liganden sind in Abbildung 12 dargestellt.

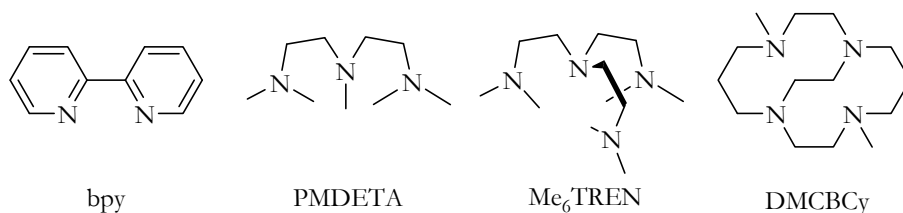


Abbildung 12. Gängige in der Kupfer basierten ATRP verwendete Liganden.<sup>[89]</sup>

Durch die gezielte Auswahl des Liganden kann eine Kontrolle über den Ablauf der homolytischen Spaltung der Alkyl-Halogen-Bindung erhalten werden. Dieses drückt sich in den Geschwindigkeitskonstanten der Aktivierung bzw. Deaktivierung aus. Insgesamt beeinflusst also nach Gleichung 1 der Ligand die Lage des Gleichgewichtes.

$$K_{\text{ATRP}} = \frac{k_{\text{Aktiv}}}{k_{\text{Deaktiv}}} \quad \text{Gleichung 1}$$

$K_{\text{ATRP}}$	Gleichgewichtskonstante
$k_{\text{Aktiv}}$	Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung
$k_{\text{Deaktiv}}$	Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung

Obwohl der Initiator lediglich Einfluss auf den ersten Schritt der Polymerisation hat, werden an ihn die Anforderungen gestellt, dass dieser schneller initiiert als die Kettenfortpflanzung stattfindet. Nur so kann ein simultanes Wachsen aller Ketten garantiert werden. Häufig verwendete Initiatoren sind Halogenverbindungen, die durch  $\alpha$ -Carbonyl-, Phenyl-, Vinyl- oder Cyanogruppen aktiviert werden. Auch der Grad der Initiatorsubstitution ist zu beachten, da dieser Einfluss auf die Bindungsdissoziationsenergie der Alkyl-Halogen-Bindung besitzt. Hier ist zusätzlich auch die Art des Halogenatoms von besonderer Wichtigkeit. Vor allem Chlor wird als weniger reaktive Komponente genutzt, da bei diesem Halogen eine nucleophile Substitution mit Chlor als Abgangsgruppe unwahrscheinlicher ist. Im Gegensatz dazu ist Brom zwar reaktiver, dadurch aber, dass es eine bessere Abgangsgruppe ist, auch anfälliger für Nebenreaktionen. Meistens werden gleiche Halogen-Initiator- und Halogen-Metall-Verbindungen verwendet. Generell sind gemischte Systeme jedoch auch möglich. Diese Möglichkeit wird vor allem genutzt, wenn ein Makroinitiator reinitiiert werden soll. Die Gleichgewichtskonstante von Monomeren, die für die ATRP zugänglich sind, folgt folgender Ordnung: Acrylnitrile > Methacrylate > Styrole ~ Acrylate > Acrylamide >> Vinylchloride > Vinylacetate. Diese Ordnung muss eingehalten werden, um ein simultanes Wachstum des zweiten Blocks zu gewährleisten.<sup>[84]</sup> Andernfalls wachsen nur die Ketten, die bereits einmal initiiert worden sind, da diese durch die Addition einer Monomereinheit nun reaktiver sind als die restlichen Makroinitiatoren. Diese werden damit nicht mehr reinitiiert. Ist eine Synthesesequenz nach dieser Ordnung der Gleichgewichtskonstanten der Monomere nicht möglich, besteht die Möglichkeit, durch die Verwendung eines gemischten Initiator-Halogen und Halogen-Metallsalz Systems, Kontrolle, also simultanes Wachstum, zu erreichen. Dazu muss zunächst Brom für die Synthese des ersten Blockes verwendet werden. Wird für die ATRP des zweiten Blockes nun anschließend Chlor benutzt, wird durch diesen Halogenaustausch die Wachstumsgeschwindigkeit aller Ketten reduziert,

da Chlor weniger reaktiv ist als Brom. Somit werden zunächst alle Kettenenden, die ein Brom besitzen, reagieren und im folgenden Schritt mit Chlor deaktiviert. Erst wenn alle Kettenenden mit Chlor terminiert sind, erfolgt ein weiteres Wachstum aller Ketten. Durch dieses Vorgehen wird die Initiatoreffizienz erheblich erhöht. Eine gegebenenfalls zusätzliche Methode, um mehr Kontrolle über die ATRP zu erlangen, ist die Zugabe einer Cu(II)-Spezies direkt zu Beginn der Polymerisation. Damit ist von Anfang an eine erhöhte Konzentration an Deaktivator im Reaktionssystem vorhanden, wodurch eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung der schlafenden Spezies erreicht wird. Dieses Vorgehen wird vor allem für Pfropfungen, aber auch für die einfache Homopolymerisation von sehr reaktiven Monomeren genutzt.

Die Anforderungen an eine erfolgreiche, lebende ATRP beinhalten gleichzeitig einige Nachteile mit Hinblick auf die industrielle Anwendbarkeit. So ist der verwendete Katalysator gegenüber dem Biradikal Sauerstoff empfindlich und die Reaktionslösung muss daher entgast werden. Desweiteren muss der Kupferkomplex im Anschluss an die Polymerisation abgetrennt werden, da selbst Spuren das Produkt verfärben können. Jedoch ist die Zugänglichkeit zu komplexen Polymerarchitekturen mit Hilfe dieser Methode nicht nur aus akademischer Sicht von großem Interesse. Daher unterliegt diese Polymerisationstechnik intensiven Weiterentwicklungen, um die industrielle Verwendung zu ermöglichen. Zum einen gibt es Beispiele, in denen die Reaktion in einem geschlossenen Gefäß mit Sauerstoff, das heißt ohne vorheriges Entgasen, kontrolliert durchgeführt werden konnte.<sup>[90]</sup> Durch die Anwesenheit von Sauerstoff wird somit mit einer Cu(II)-Spezies in der Reaktionslösung begonnen. Setzt man dieser nun ein Reduktionsmittel wie beispielsweise Zinn(II)-2-ethylhexanoat oder Ascorbinsäure zu, so kann, nachdem der vorhandene Sauerstoff abreagiert hat, durch Reduktion der Aktivator Cu(I) entstehen und somit eine ATRP durchgeführt werden. Hierbei spricht man von einer „Activator Generated By Electron Transfer“ (AGET) ATRP. Zum anderen war es möglich, die Menge an benötigtem kupferbasierten Komplex auf bis zu 10 ppm zu reduzieren.<sup>[91]</sup> In der „Activator Regenerated by Electron Transfer“ (ARGET) ATRP wird der Aktivator Cu(I) kontinuierlich regeneriert, was jeden Verlust von Cu(I) durch Terminationen ausgleicht (siehe oben: Verlust von Cu(I) durch den persistenten Radikaleffekt).

## 2.4.2 Block- und Pfropfcopolymere von *n*-Butylacrylat (BA) und *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm)

Um eine temperatur-responsive Oberfläche zu erhalten, wurde das bereits in der Literatur sehr gut bekannte Poly(*N*-Isopropylacrylamid) (PNIPAAm) in dieser Arbeit verwendet. Dieses Polymer bietet den enormen Vorteil, dass es das am besten untersuchte Polymer mit temperaturschaltbaren Eigenschaften ist. Für die in 2.3.1 beschriebene Vorgehensweise der Darstellung von Antibiofouling-Oberflächen mit der vorherigen Möglichkeit der genauen Charakterisierung der aktiven Komponente, wurden zunächst in der Literatur Blockcopolymere mit *n*- oder *tert*-Butyl(meth)acrylat und *N*-Isopropylacrylamid gesucht. Hierbei stellt das PB(M)A den Ankerblock und das PNIPAAm die aktive Komponente dar. Die wenigen Arbeiten, die diesbezüglich gefunden wurden, besitzen meist Relevanz zur gezielten Wirkstofffreisetzung.

Zum ersten Mal wurde PNIPAAm-*b*-PBMA durch Kupplung von Hydroxyl-terminiertem PNIPAAm mit Carboxyl-terminiertem PBMA über die Methode der Telomerisation dargestellt.<sup>[92]</sup> Durch die Entwicklung der kontrollierten/lebenden Polymerisationstechniken wurde der Zugang zu Blockcopolymeren wesentlich vereinfacht. PNIPAAm-*b*-PB(M)A wurde bereits durch "Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer" (RAFT)<sup>[93]</sup>, durch eine RAFT Cryopolymerisation<sup>[94]</sup>, durch „Nitroxide Mediated Radical Polymerization“ (NMRP)<sup>[95]</sup> und auch durch ATRP<sup>[96, 97]</sup> synthetisiert. Jedoch wird der hier meistens verwendete Poly(*tert*-Butylacrylat)-Block oft in einem nachfolgenden Schritt zu Polyacrylsäure (PAA) hydrolysiert, so dass die meisten dieser Arbeiten nicht die ursprünglichen Eigenschaften des amphiphilen PNIPAAm-*b*-PBAs nutzen.

Pfropfcopolymere aus PBMA und PNIPAAm konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Insgesamt gibt es nur wenige Beispiele, in denen PNIPAAm kontrolliert an ein Rückgrat gepfropft beziehungsweise in dies eingebunden wurde. In einer Arbeit wurde zum einen PAA-*g*-PNIPAAm über Copolymerisation von endfunktionalisierten Makromonomeren erhalten.<sup>[98]</sup> Zum anderen wurde hier auch der „grafting onto“ Ansatz durch Kupplung von NH<sub>2</sub>-terminiertem PNIPAAm mit der Carboxylgruppe des PAAs genutzt. Eine weitere Arbeit beschreibt die Kombination von mehreren lebenden Polymerisationstechniken, um zu einem NIPAAm-haltigen Pfropfcopolymer zu gelangen.<sup>[99]</sup> Es wurde ein Poly(styrol-*co*-(*p*-chloromethylstyrol)) Rückgrat über NMRP synthetisiert. Anschließend wurde das im Rückgrat enthaltene Chloratom als Initiator für eine RAFT-Reaktion von NIPAAm genutzt, um so temperaturschaltbare Ketten aufzupfropfen. Die Technik der ATRP wurde ebenfalls verwendet, um das Chloratom, anschließend an eine Chloromethylierung von Polysulfon, als Initiator für eine kontrollierte Pfropfung mit NIPAAm zu verwenden.<sup>[100]</sup> Ebenso sind auch Kammcopolymere mit PNIPAAm-Seitenketten durch ATRP bekannt.<sup>[101]</sup>

Insgesamt musste somit in dieser Arbeit eine Kombination von unterschiedlichen Literaturen getestet und optimiert werden, um die gewünschten Polymerarchitekturen zu erhalten.

### 2.4.3 Blockcopolymere von *n*-Butylacrylat (BA) und (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA)

Für die Synthese eines bioziden Polymers, das durch Einbindung einer Beschichtung kontaktbiozide Eigenschaften verleihen kann, wurde Poly((2-Dimethylaminoethyl)methacrylat) (PDMAEMA) als aktive Komponente gewählt. Die Stickstoffatome dieses Polymers lassen sich durch einfache Quarternierung in eine Substanz mit bioziden Eigenschaften überführen. Für die Anbindung an einen Ankerblock wird in der Literatur vor allem die Blockcopolymerisation mit Poly(*n*-Butylmethacrylat) (PBMA) beschrieben. PBMA-*b*-PDMAEMA konnte bereits erfolgreich über anionische Polymerisation,<sup>[102]</sup> über RAFT<sup>[103]</sup>, über NMRP<sup>[104]</sup> und auch ATRP hergestellt werden. Jedoch ist bei dem über ATRP erhaltenen Blockcopolymer zu beachten, dass dieses mit einem PEG-Makroinitiator hergestellt wurde, was Einfluss auf die Löslichkeit des gesamten Systems besitzt.<sup>[105]</sup> Die Synthese erfolgte aber auch mit einem niedermolekularen Initiator<sup>[106]</sup> und es wurden sogar auch Triblöcke PDMAEMA-*b*-



PBMA-*b*-PDMAEMA hergestellt.<sup>[107]</sup> In einer Literatur wird auch die Synthese eines Blockcopolymers mit PBA als Ankerblock beschrieben.<sup>[108]</sup>

Aus Gründen der Vergleichbarkeit zu den temperaturschaltbaren Blockcopolymeren wurde jedoch nicht PBMA, sondern PBA als hydrophober Block verwendet. Zusätzlich ist zu beachten, dass kein PB(M)A-*b*-PDMAEMA bekannt ist, das im Anschluss an eine Quarternierung als biozides Additiv für Beschichtungen genutzt wurde.



# 3 Zielsetzung, Konzept und Vorgehensweise

## Ziel

Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Einbringung definierter Polymerarchitekturen in Oberflächen, so dass letzteren durch schaltbare und/oder biozide Eigenschaften eine Antibiofouling-Wirksamkeit verliehen wird. Diese Eigenschaften sollen zum einen durch das temperatur-responsive Poly(*N*-Isopropylacrylamid) PNIPAAm auf Basis der Ausbildung einer chaotischen Oberfläche realisiert werden. Dies bedeutet, dass die Oberfläche in der Lage sein soll, kontinuierlich, aber unabhängig von der Umgebung, ihre Eigenschaften zu ändern. Der Trigger der Temperatur erlaubt es, die Eigenschaften einer PNIPAAm enthaltenden Oberfläche extern so zu steuern, dass sie auf Grund der scharfen Änderungen oberhalb und unterhalb der Schalttemperatur von 32 °C nach außen hin völlig unterschiedlich erscheinen (siehe Abbildung 13).

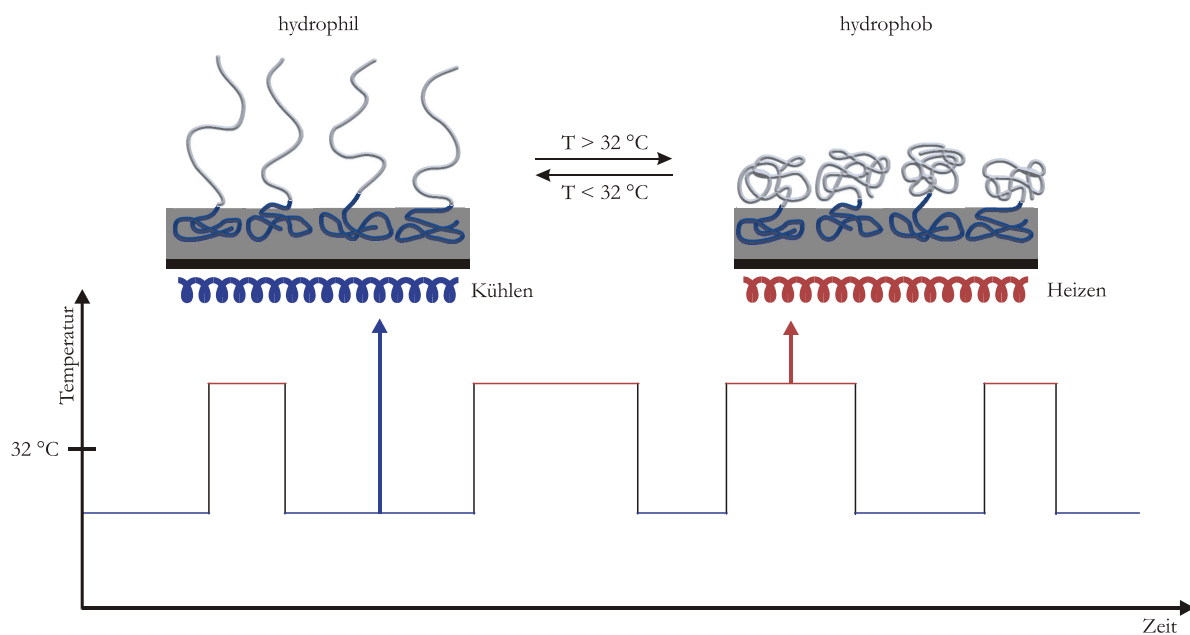


Abbildung 13. Schematische Darstellung einer chaotischen Oberfläche auf Basis von Poly(*N*-Isopropylacrylamid) am Beispiel eines Blockcopolymers; die Schaltung erfolgt durch externes Heizen oder Kühlen.

Der Antibiofouling-Wirkmechanismus soll somit auf der Tatsache beruhen, dass ein sehr breites Spektrum an Mikroorganismen nicht in der Lage ist, auf die widersprüchlichen, sich ständig ändernden Signale über die Beschaffenheit der Oberfläche mit einem geeigneten Adhäsionsmechanismus zu reagieren. Somit soll eine „Fouling Resistant“ Oberfläche erhalten werden. Sollte ein Mikroorganismus jedoch in der Lage sein, sich an die nicht reproduzierbaren Eigenschaften mit einem Adhäsionsmechanismus zu adaptieren, so ist es dennoch sehr unwahrscheinlich, dass dieser zu einer irreversiblen Adhäsion fähig ist. Durch die damit verbundene Ausbildung geringer freier Adsorptionsenthalpien sollte diese Oberfläche daher gleichzeitig auch sehr hohes Potential für eine „Fouling Release“ Oberfläche besitzen.

Zum anderen soll auch eine biozide Oberfläche auf Basis einer hydrophob quaternierten Amino-Verbindung dargestellt werden. Die aktive Komponente soll hierbei Poly((2-Dimethylaminoethyl)methacrylat) (PDMAEMA) sein, dass durch unterschiedliche lange Alkylketten so

quarterniert werden soll, dass Rückschlüsse auf den Wirkmechanismus des Biozids gezogen werden können.

Der Hauptnachteil von Beschichtungen mit hydrophob quarternierten Amino-Verbindungen besteht in der elektrostatischen Bindung der toten Mikroorganismen und der daraus resultierenden Abschirmung der darunterliegenden Oberflächeneigenschaften. Um diesen zu beheben, soll die gleichzeitige Einbringung der temperatur-responsiven mit der bioziden Komponente auf synergistische Effekte untersucht werden. Dabei soll, wie in Abbildung 14 dargestellt, die Oberfläche oberhalb von 32 °C durch die Eigenschaften von quarterniertem PDMAEMA (PDMAEMAq) dominiert werden, also biozid sein. Durch die Senkung der Temperatur unterhalb von 32 °C sollen die konformationellen Änderungen der PNIPAAm Ketten dazu führen, dass die toten Mikroorganismen sich wieder von der Oberfläche ablösen. Bei dieser Temperatur dominiert somit das gequollene, hydrophile PNIPAAm die Oberflächeneigenschaften. Insgesamt soll also eine biozide Oberfläche mit selbstreinigenden Eigenschaften erzielt werden.

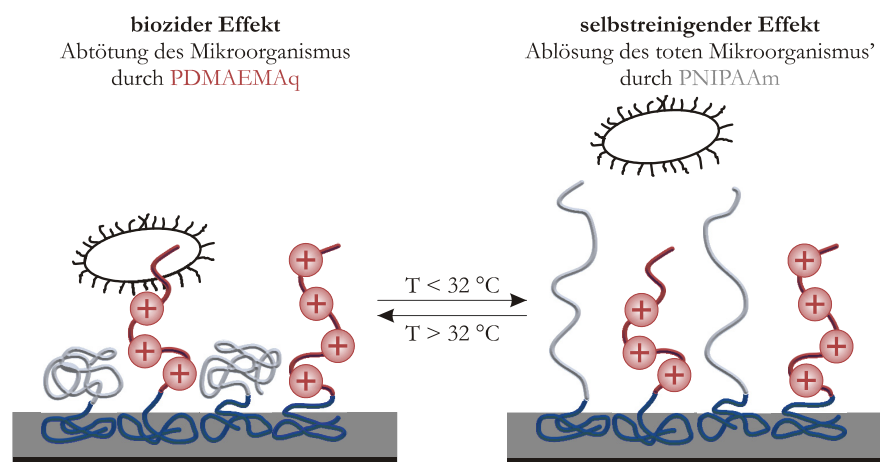


Abbildung 14. Schematische Darstellung einer Oberfläche mit bioziden und selbstreinigenden Eigenschaften durch die Einbringung von PDMAEMAq und PNIPAAm in einer Beschichtung.

## Konzept

Zur Realisierung von Antibiofouling-Beschichtungen sollen die beiden aktiven Komponenten PNIPAAm und PDMAEMAq in einer Polymerarchitektur mit einem Ankerblock verknüpft werden. Dieser Anker soll dazu geeignet sein, durch Ausbildung eines physikalischen Netzwerkes mit der Hauptkomponente einer Beschichtung die aktive Komponente fest an die Oberfläche zu binden. Gleichzeitig soll aber auch die vorherige Charakterisierung der jeweiligen Architektur möglich sein, so dass diese anschließend mit den resultierenden Oberflächeneigenschaften korreliert werden kann. In dieser Arbeit soll Poly(*n*-Butylacrylat) (PBA) als Anker in der Architektur eines Blockcopolymers dienen (siehe Abbildung 15). Ebenso sollen Pfropfcopolymere mit Poly(*n*-Butylmethacrylat) (PBMA) als Rückgrat und PNIPAAm Seitenketten vergleichend zu den Blockcopolymeren synthetisiert werden. In Abbildung 15 sind die gewünschten Zielstrukturen dargestellt.

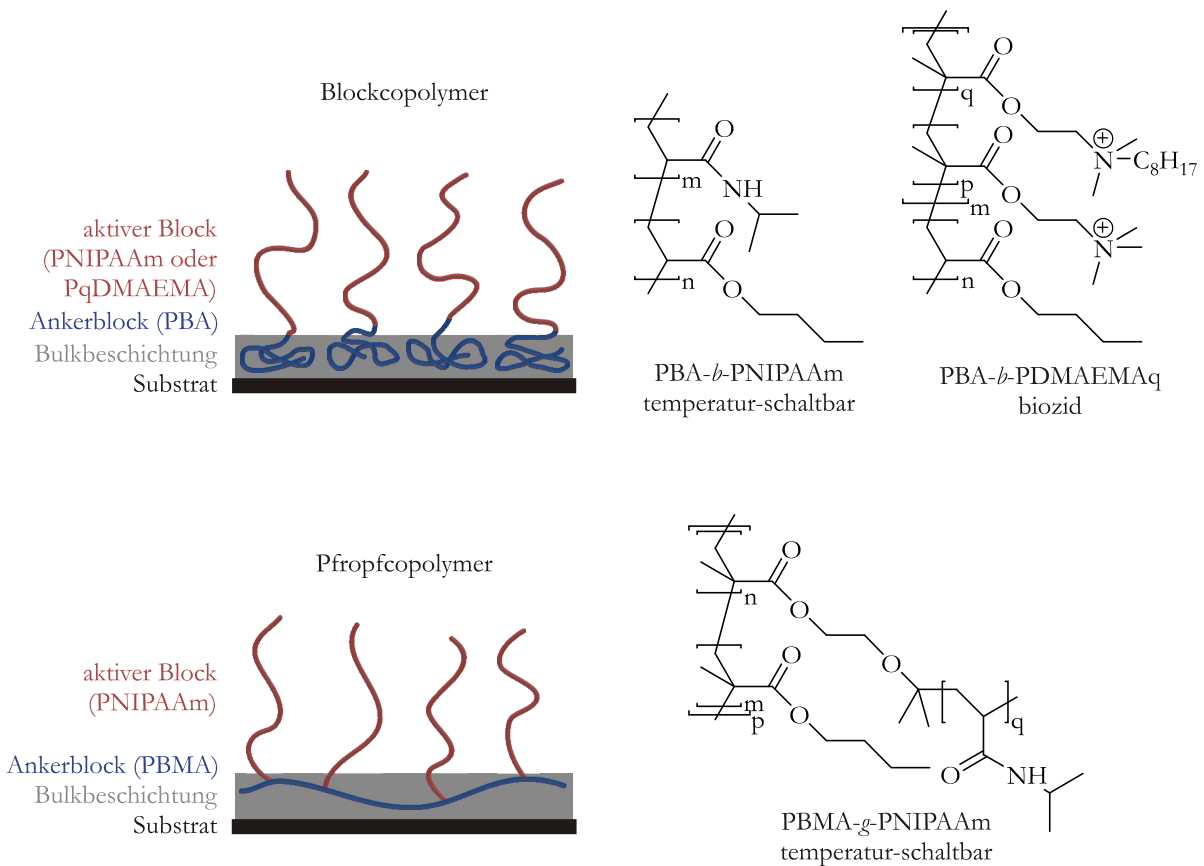


Abbildung 15. Zielstrukturen auf Basis von Block- und Pfropfcopolymeren mit biozider oder temperatur-schaltbarer aktiver Komponente und einem Ankerblock.

Die Einbringung der Polymerarchitekturen soll durch zwei unterschiedliche Ansätze erfolgen. Zum einen soll die Postfunktionalisierungsmethode des Adsorption/Entrapments angewendet werden. Dazu sollen die reversiblen Quellungseigenschaften eines bereits existierenden Polysulfon-Films (PSf) in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus einem organischen und wässrigen System genutzt werden (siehe Abbildung 16). Die Polymerarchitektur ist hier so gewählt, dass zunächst der chemisch ähnliche PB(M)A-Block an den PSf-Film adsorbiert, das gequollene Netzwerk penetriert und durch anschließende Entquellung des PSf-Films eine feste Verankerung der aktiven Komponente garantiert wird.

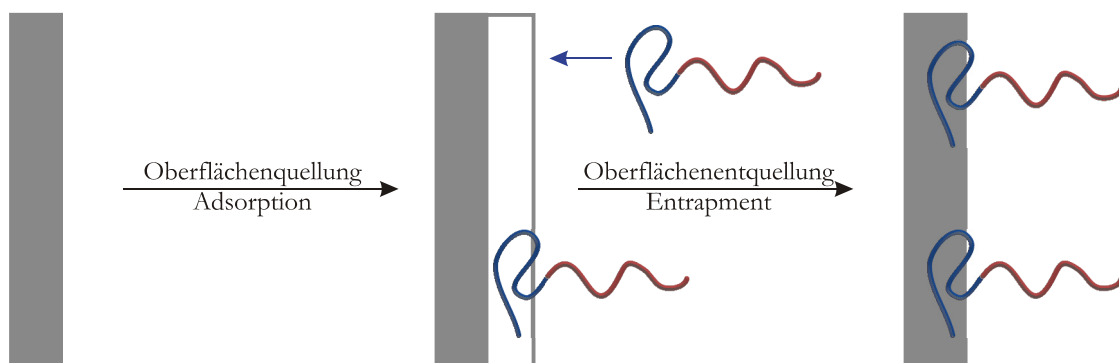


Abbildung 16. Konzeptionierung des Adsorptions/Entrapment-Prozesses als Postfunktionalisierungsmethode für eine amphiphile Polymerarchitektur, in der der Ankerblock chemisch ähnlich ist zum reversibel quellbaren Polymerfilm.

Zum anderen soll eine direkte Beschichtungsmethode durch Beifügen der Polymerarchitektur zu PBMA als Hauptkomponente der Beschichtung und einem anschließend anstrichähnlichem Verfahren mit

nur einem Schritt untersucht werden. Dabei soll das verwendete Lösungsmittelgemisch so gewählt werden, dass nach vollständiger Verdampfung eine oberflächensegregierte Beschichtung erhalten wird (siehe Abbildung 17). Diese soll sowohl von den Bulkigenschaften als auch von den von der aktiven Komponente dominierten Oberflächeneigenschaften profitieren.

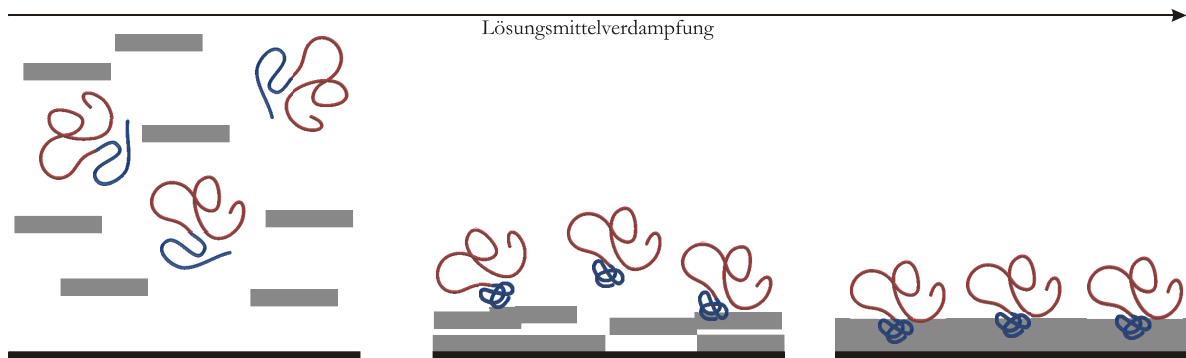


Abbildung 17. Konzeptionierung einer direkten Beschichtungsmethode mit oberflächensegregierter Struktur auf Basis sequentieller Lösungsmittelverdampfung.

Um die aktiven und verankernden Komponenten in einer Polymerarchitektur zu erhalten, müssen zunächst Block- und Pfropfcopolymere kontrolliert synthetisiert werden. Dazu soll die Methode der „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP) verwendet werden. Hier ist vor allem auch zu beachten, dass diese lebende Polymerisation die gezielte Variation von Molmasse und der Blockverhältnisse zulässt, wodurch die optimalen Parameter für die Additive und die jeweilige Beschichtungsmethode identifiziert werden können.

Insgesamt kann also das Konzept dieser Arbeit in drei Bereiche unterteilt werden (siehe Abbildung 18), an denen im Folgenden die Ziele der Arbeit definiert werden.

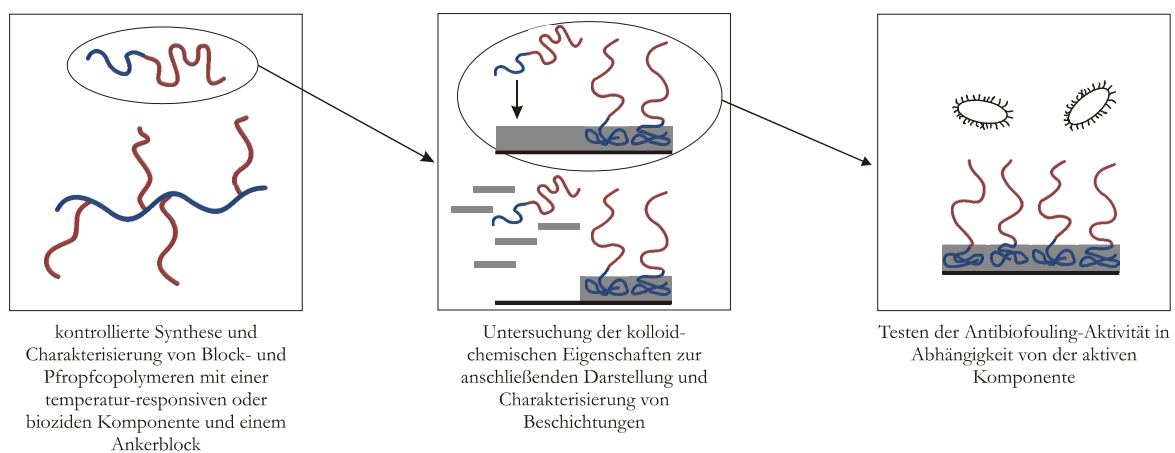


Abbildung 18. Untergliederung des Konzeptes dieser Arbeit in drei Teilbereiche.

### Vorgehensweise

Als erstes sollen in dieser Arbeit Bedingungen gefunden werden, um BA, NIPAAm und DMAEMA kontrolliert über die Technik der ATRP zu polymerisieren. Aus der Kombination der einzelnen Polymerisationen sollen Block- und Pfropfcopolymere erhalten werden. Dabei soll eine Variation der Molmasse und der Blockverhältnisse erzielt werden. Die DMAEMA-haltigen Polymere

sollen über geeignete Bedingungen hydrophob quarterniert werden, wobei eine Variation der verwendeten Alkylgruppenlänge dazu genutzt werden soll, Hinweise auf den Wirkmechanismus dieser Polymere zu finden.

Die synthetisierten Polymere sollen in Bezug auf ihre kolloid-chemischen Eigenschaften in Lösung charakterisiert werden, um daraus Rückschlüsse auf die zu verwendenden Lösungsmittel für die Beschichtungsdarstellung ziehen zu können. Diese sollen besonders für den anzuwendenden Postfunktionalisierungsansatz des Adsorptions/Entrapment-Prozesses genutzt werden. Hier sollen zunächst PSf-Filme gezielt funktionalisiert und besonders unter dem Gesichtspunkt der Stabilität der Funktionalisierung charakterisiert werden. In einem weiteren Schritt soll die Zugänglichkeit auch komplizierter Oberflächengeometrien am Beispiel von PSf-Mikrofiltrations-Membranen durch den Adsorptions/Entrapment-Prozess untersucht werden. Vergleichend dazu sollen auch Polyethersulfon-Filme und -Mikrofiltrations-Membranen funktionalisiert werden.

Desweiteren sollen die synthetisierten Polymerarchitekturen als Additiv zu PBMA in einem Polymerblend verwendet und geeignete Bedingungen identifiziert werden, unter denen durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung Oberflächensegregation erzielt wird. Hier soll ein besonderer Fokus auf der Funktionalität der erhaltenen Schichten in Abhängigkeit von der Segregation liegen.

Die Variation der Additive in Bezug auf die aktive Komponente, die Molmasse und das Blockverhältnis soll den Zugang zu den jeweils optimalen Parametern der jeweiligen Beschichtungsmethode zulassen. Für die NIPAAm-haltigen Polymere soll auch eine Unterscheidung in Bezug auf Block- oder Pfropfarchitektur möglich sein.

Die Antibiofouling-Eigenschaften der jeweiligen Beschichtungen sollen mittels mikrobiologischen Experimenten untersucht werden. Dabei sollen für die bioziden Oberflächen vergleichende Experimente sowohl mit gram-positiven als auch gram-negativen Bakterien in Bezug auf ihr Adhäsionsverhalten, ihre Zellwandintegrität und Kultivierbarkeit nach Kontakt mit der Oberfläche durchgeführt werden, so dass auch Rückschlüsse auf den Wirkmechanismus des Biozids gezogen werden können. Ebenso ist der biozide und auch selbstreinigende Effekt der gemischten Beschichtung mit beiden aktiven Komponenten zu bestimmen.



## 4 Experimenteller Teil

## 4.1 Synthese

### 4.1.1 Synthese des Liganden Tris(2-dimethylaminoethylamin) (Me<sub>6</sub>TREN)

Die Methylierung der Aminogruppen des Edukts Tris(2-aminoethyl)amin (TREN) zum später als Liganden verwendeten Tris(2-dimethylaminoethyl)amin (Me<sub>6</sub>TREN) wurde nach der kombinierten Vorschrift von Ciampolini<sup>[109]</sup> und Queffelec<sup>[110]</sup> durchgeführt.

In einem Kolben wurde 1 eq TREN in Milli-Q-Wasser (50 Vol.-% in Bezug auf TREN) vorgelegt und mit Eis gekühlt. Durch einen aufgesetzten Rückflusskühler wurde eine Mischung von 18 eq einer 88 – 91%igen Ameisensäure und 7.4 eq einer 37%igen wässrigen Formaldehyd-Lösung (stab. mit MeOH) mittels Tropftrichter langsam hinzu getropft. Die zunächst leicht gelbliche Lösung färbte sich währenddessen intensiver gelb. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und der Tropftrichter durch einen Blasenähler ersetzt. Die Reaktion wurde über Nacht bei 95 °C vervollständigt, wodurch sich die Lösung rot färbte. Die flüchtigen Fraktionen wurden unter Vakuum entfernt und anschließend wurde der Sumpf mit einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung auf pH 10 eingestellt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen, gelben Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das farblose Produkt wurde durch eine fraktionierte Destillation bei 3 mbar und einer Kopftemperatur von 67 °C erhalten.

Das Produkt wurde charakterisiert mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 2.61-2.56 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.38-2.33 (m, 6H, RN-CH<sub>2</sub>-); 2.20 (s, 18H, -CH<sub>3</sub>), mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 57.2 (-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 52.7 (RN-CH<sub>2</sub>-); 45.6 (-CH<sub>3</sub>) und mittels IR-Spektroskopie (flüssig, Transmission, KBr) (cm<sup>-1</sup>): 2970 (ν -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-), 2941 (ν -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-), 2857 (ν -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-), 2816 (ν R<sub>2</sub>N-CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-), 2764 (ν R<sub>2</sub>N-CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-), 1460 (δ -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-). Die Ausbeute betrug bei drei Ansätzen jeweils ca. 40 % mit einer Reinheit > 98 % (bestimmt über den Peak des Edukts bei 1.98 ppm (6H) im <sup>1</sup>H-NMR).

### 4.1.2 Synthese des Monomers 2-Methacrylsäure-2-(2-brom-2-methylpropionyloxy)ethylester (IniMer)

Für die Synthese nach Venkatesh<sup>[111]</sup> wurde zunächst 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) über Calciumhydrid getrocknet und anschließend destilliert. Das trockene Edukt wurde unter Argon im Kühlschrank gelagert.

Im Argonstrom wurden 1 eq HEMA und 2 eq Triethylamin in 22 eq trockenem Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde für 45 min mit Argon entgast und in einem Eisbad gekühlt. Über 30 min wurden 1.25 eq 2-Brom-2-methylpropanoylbromid zu dieser Mischung hinzuge tropft, wodurch ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Dispersion wurde 6 h im Eisbad gerührt und anschließend zweimal mit destilliertem Wasser, zweimal mit 0.5 M Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet,

filtriert und das Lösungsmittel sowie das restliche Triethylamin wurden im Vakuum entfernt und das gelbe Produkt IniMer wurde erhalten.

Das Produkt wurde charakterisiert mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.13 (s, 1H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{R}$ ); 5.58 (s, 1H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{R}$ ); 4.43 – 4.39 (m, 4H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ); 1.93 (s, 9H,  $\text{CH}_3-\text{R}$ ), mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie (75 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 171.1 ( $-\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ ), 166.8 ( $-\text{OOC}-\text{CCH}_3=\text{R}$ ), 135.6 ( $-\text{OOC}-\text{CCH}_3=\text{R}$ ), 125.8 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{R}$ ), 63.1 ( $-\text{OOC}-\text{CH}_2-$ ), 61.7 ( $-\text{OOC}-\text{CH}_2-$ ), 55.1 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CRBr}$ ), 30.3 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CRBr}$ ), 18.0 ( $\text{CH}_3-\text{CR}=\text{CH}_2$ ) und mittels IR-Spektroskopie (flüssig, Transmission, KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2978 ( $\nu$   $-\text{OOCRC}=\text{CH}_2$ ), 2930 ( $\nu$   $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ ), 1738 ( $\nu$   $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}-\text{COO}-$ ), 1638 ( $\nu$   $\text{ROOCRC}=\text{CHR}$ ), 1454 ( $\delta$   $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ ), 1277 ( $\nu$   $\text{RCOO}-\text{CR}_3$ ), 1153 ( $\nu$   $\text{RCOO}-\text{CR}_3$ ), 648 ( $\nu$   $\text{R}_3\text{C}-\text{Br}$ ). Die Ausbeute betrug 81 % mit einer Reinheit von ca. 95 % (bestimmt über den Peak des Triethylamins bei 3.08 ppm (9H) im  $^1\text{H}$ -NMR).

#### 4.1.3 Polymerisation von *n*-Butylmethacrylat (BMA) als Hauptkomponente für die oberflächensegregierten Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung

Das Monomer *n*-Butylmethacrylat (BMA) wurde vor der eigentlichen freien radikalischen Polymerisation eine Nacht über Calciumhydrid gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum unter Argon destilliert. Der Initiator  $\alpha,\alpha'$ -Azobisisobutyronitril (AIBN) wurde vor Gebrauch einmal in Methanol umkristallisiert.

Das Monomer BMA ( $c(\text{BMA}) = 1 \text{ mol/L}$ ) und der Initiator AIBN (0.1 mol% in Bezug auf BMA) wurden in einem 3-Hals-Kolben mit Kühler, Septum und Stopfen in DMF gelöst und für 30 min mit Argon entgast. Nachdem im Argongegenstrom das Septum durch einen Stopfen ersetzt wurde, wurde die Lösung für 19 h auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde das DMF im Ölpumpenvakuum abgezogen, die hochviskose Lösung in wenig THF gelöst und das Produkt in einem ca. 20fachen Überschuss an Methanol ausgefällt. Der gummiartige, klare Feststoff wurde über Nacht bei ca. 60 °C getrocknet und anschließend über GPC und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.94 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{COO}-$ ); 2.12-1.48 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$  in der Polymerkette und  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$ ); 1.48-1.30 (m, 2H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 1.10-0.65 (m, 6H,  $\text{CH}_3-\text{H}_2\text{C}-$  und  $\text{CH}_3-$  in der Polymerkette) charakterisiert. Ergab die  $^1\text{H}$ -NMR-Messung, dass noch Monomer im Produkt vorhanden ist, so wurde es in wenig THF gelöst, erneut in Methanol ausgefällt und getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 60 %.

#### 4.1.4 Copolymerisation von *n*-Butylmethacrylat (BMA) und 2-Methacrylsäure-2-(2-brom-2-methyl-propionyloxy)ethylester (IniMer)

Vor der eigentlichen Durchführung der freien radikalischen Polymerisation wurde zunächst das Monomer *n*-Butylmethacrylat (BMA) über Nacht mit Calciumhydrid gerührt und anschließend im

Ölpumpenvakuum unter Argon destilliert. Der Initiator  $\alpha,\alpha'$ -Azoisobutyronitril (AIBN) wurde in Methanol umkristallisiert.

Im Allgemeinen wurden die entsprechenden Mengen an BMA, 2-Methacrylsäure-2-(2-brom-2-methyl-propionyloxy)ethylester (IniMer) und AIBN in einem 3-Hals-Kolben mit Kühler, Stopfen und Septum unter Rühren für eine halbe Stunde mit Argon entgast. Nach Austausch des Septums gegen einen Stopfen wurde die Lösung für 19 h auf 60 °C erhitzt und anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen. Die hochviskose Flüssigkeit wurde in wenig Chloroform gelöst und in einem ca. 20fachen Überschuss an Methanol ausgefällt. Das gelartige Produkt wurde über Nacht bei ca. 60 °C getrocknet und über GPC,  $^1\text{H}$ -NMR- und IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert (siehe 5.1.1). Die genauen Verhältnisse der eingesetzten Stoffe sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1. Synthesebedingungen für die Copolymerisation von BMA und IniMer als Rückgrat für Pfropfcopolymere (Gcp).

c(BMA) (mol/L)	c(IniMer) (mol-%)	c(AIBN) (mol-%)	Polymerisationszeit (h)	verwendet als Rückgrat für Gcp
1	5	0.1	19	#7
1	5	0.1	19	
1	2	0.1	19	#8 und #9

#### 4.1.5 ATRP von *n*-Butylacrylat (BA)

Zunächst wurde das Monomer *n*-Butylacrylat (BA) eine Nacht über Calciumhydrid gerührt und anschließend unter Argon im Ölpumpenvakuum destilliert.

Im Zuge dieser Arbeit wurde die ATRP von BA unter den Gesichtspunkten der Kontrolle und des lebenden Mechanismus' der Polymerisation optimiert. Dazu wurden auch die Verhältnisse von Monomer und Initiator variiert. Die jeweiligen Bedingungen für die in dieser Arbeit verwendeten Polymere sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Im Allgemeinen wurden das Monomer BA ( $c(\text{BA}) = 3.58 \text{ mol/L}$  oder  $7 \text{ mol/L}$ ), das Lösungsmittel DMF, der Ligand ( $\text{Me}_6\text{TREN}$  oder PMDETA) und für die zeitaufgelösten Versuche Dodecan als interner GC-Standard (10 mol-% in Bezug auf BA) in einem 3-Hals-Kolben mit Kühler, Stopfen und Septum unter Rühren für 30 min mit Argon entgast. Gleichzeitig wurde der Initiator (ECIP oder EBriB) mit Argon entgast oder der Makroinitiator in ca. der Hälfte des zu verwendenden Lösungsmittels gelöst und entgast. Das Kupfersalz ( $\text{CuCl}$  oder  $\text{CuBr}$ ) wurde zur Monomerlösung gegeben und für 10 min weiter gerührt. Wurde  $\text{Me}_6\text{TREN}$  als Ligand verwendet, so entstand ein rotbrauner Niederschlag. Unter Verwendung von PMDETA als Ligand bildete sich eine grüne Lösung. Der entgaste Initiator wurde mit einer gasdichten Spritze zur Monomerlösung gegeben und somit die Polymerisation gestartet. Für die zeitaufgelösten Polymerisationen wurde sofort eine Probe mit einer Spritze genommen ( $t = 0 \text{ h}$ ). Der Reaktionskolben wurde in ein vorgeheiztes Ölbad (70 °C oder 50 °C) gehängt. Für die zeitaufgelösten Polymerisationen wurden im Argongegenstrom in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und die Polymerisation in der Probe sofort durch die Zugabe von THF gequencht. Nach der entsprechenden Polymerisationszeit wurde die Reaktion durch Luftzufuhr und Zugabe von THF angehalten. Der Katalysator wurde durch Filtrieren durch eine Aluminiumoxidsäule mit THF entfernt. Die erhaltene Lösung

wurde eingeeengt und anschließend in einem ca. 20fachen Überschuss von H<sub>2</sub>O:MeOH 1:1 ausgefällt. Das hochviskose, gelbe Produkt wurde über Nacht bei 60 °C getrocknet. Die Charakterisierung erfolgte über GPC, <sup>1</sup>H-NMR- und IR- Spektroskopie (siehe 5.1.2). Zur Umsatzbestimmung der zeitaufgelösten Polymerisation wurden zusätzlich vor dem Ausfällen GC-Messungen durchgeführt (siehe 4.3.1.4).

Tabelle 2. Synthesebedingungen zur ATRP von BA für die in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymere (Bcp).

<b>PBA als erster Block; Blockcopolymer*</b>							
[BA]	Stoffmengenäquivalente			c(BA) (mol/L)	Polymerisationszeit (min)	Temperatur des Ölbad (°C)	verwendet als 1. Block für Bcp
	[Ini]	[CuX]	[Ligand]				
250	ECIP 1	CuCl 2	Me <sub>6</sub> TREN 2	3.58	420	70	#2 und #3
250	ECIP 1	CuCl 2	Me <sub>6</sub> TREN 2	3.58	90	70	#4
100	ECIP 1	CuCl 2	Me <sub>6</sub> TREN 2	3.58	30	70	#6
100	EBriB 1	CuBr 1	PMDETA 1	7	45	50	#5, #15, #16 und #17
100	EBriB 1	CuBr 1	PMDETA 1	7	150	50	#13 und #14
100	EBriB 1	CuBr 1	PMDETA 1	7	30	50	#18
<b>PBA als zweiter Block; Blockcopolymer*</b>							
[BA]	Stoffmengenäquivalente			c(BA) (mol/L)	Polymerisationszeit (min)	Temperatur des Ölbad (°C)	Polymerisation zum Bcp
	[Makroini]	[CuX]	[Ligand]				
500	PDMAEMA 10 000 g/mol, PDI = 1.19 1	CuBr 1	PMDETA 1	7	30	70	#12

\* in dieser Tabelle sind nur die Synthesebedingungen für die Blockcopolymere dargestellt, die im Anschluss auch für Beschichtungen verwendet wurden; weitere Bedingungen mit Molmassen und PDI sind im Ergebnisteil in Tabelle 9, Tabelle 10 und Tabelle 12 dargestellt.

#### 4.1.6 ATRP von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm)

Das Monomer *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) wurde zunächst zwei Mal in *n*-Hexan umkristallisiert, um den Stabilisator zu entfernen. Die in dieser Arbeit verwendeten Synthesebedingungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Im Allgemeinen wurde in einem 3-Hals-Kolben mit Septum und Stopfen das Monomer NIPAAm (c(NIPAAm) = 3.9 mol/L) und der Ligand Me<sub>6</sub>TREN in DMF unter Rühren gelöst und für 30 min mit Argon entgast. Die Lösung wurde mit einem Ölbad auf 25 °C temperiert. Gleichzeitig wurde der Initiator ECIP entgast oder der Makroinitiator PBA oder PBMA-*co*-PIniMer in etwa der Hälfte des zu verwendenden DMFs gelöst und entgast. Zu der Monomerlösung wurde das CuCl (und bei der Pfropfcopolymerisation ohne Opferinitiator auch das CuCl<sub>2</sub>) hinzugegeben, wodurch ein rotbrauner Niederschlag entstand, der sich auch nach weiteren 10 min Rühren nicht vollständig löste. Die Polymerisation wurde gestartet, indem der Initiator mittels gasdichter Spritze zugegeben wurde. Bei der Pfropfcopolymerisation mit Opferinitiator wurde der Makroinitiator gleichzeitig mit dem entgasten Opferinitiator zur Monomerlösung gegeben. Mit der Zeit verfärbte sich die Lösung dunkelgrün. Für die

zeitaufgelösten Polymerisationen wurden im Argongegenstrom in regelmäßigen Zeitabständen Proben gezogen und die Polymerisation sofort mit THF gequencht. Nach der entsprechenden Polymerisationszeit wurde die Polymerisation durch Luftzufuhr und Zugabe von THF angehalten. Die Lösungen wurden mit THF durch eine Aluminiumoxidsäule gefiltert, um den Katalysator zu entfernen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden die Homopolymere PNIPAAm in einem ca. 20fachen Überschuss Diethylether ausgefällt. Die Polymerarchitekturen PBA-*b*-PNIPAAm oder PBMA-*g*-PNIPAAm wurden in einem ca. 20fachen Überschuss H<sub>2</sub>O:MeOH 1:1 ausgefällt. Alle gefilterten, leicht gelblichen Polymere wurden über Nacht bei 60 °C getrocknet. Die Charakterisierung erfolgte über GPC, <sup>1</sup>H-NMR- und IR- Spektroskopie.

Zur Umsatzbestimmung der zeitaufgelösten Polymerisation wurden zusätzlich vor dem Ausfällen GPC- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie-Messungen durchgeführt (siehe 4.3.1.1 und 4.3.1.2). Die Ausbeute der zeitaufgelösten Polymerisationen wurde bestimmt, indem ein definiertes Volumen der Polymer/Monomer-Lösung nach der säulenchromatographischen Reinigung in Diethylether ausgefällt und anschließend getrocknet wurde. Das erhaltene Gewicht, korrigiert um das enthaltene Restmonomer bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, wurde ins Verhältnis zum eingedampften festen Anteil der Polymer/Monomer-Lösung vor dem Ausfällen gesetzt.

Zur Charakterisierung des entstandenen Homopolymers PNIPAAm bei der Pfcopolymerisation mit Opferinitiator wurde das Pfcopolymer zunächst in H<sub>2</sub>O:MeOH ausgefällt. Die filtrierte Lösung wurde einrotiert und der Sumpf erneut in Diethylether ausgefällt, wodurch das PNIPAAm ausfiel. Nach Filtration und Trocknung über Nacht bei 60 °C wurde das Homopolymer über GPC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert (siehe 5.1.3).

Tabelle 3. Synthesebedingungen zur ATRP von NIPAAm für die in dieser Arbeit verwendeten Polymerarchitekturen.

**PNIPAAm; Homopolymer\***

Stoffmengenäquivalente				c(NIPAAm) (mol/L)	Polymerisations- zeit (min)	Temperatur des Ölbads (°C)	verwendet als Homopolymer
[NIPAAm]	[ECIP]	[CuCl]	[Me <sub>6</sub> TREN]				
500	1	2	2	3.9	120	25	#1

**PNIPAAm als 2. Block; Blockcopolymer\***

Stoffmengenäquivalente				c(NIPAAm) (mol/L)	Polymerisations- zeit (min)	Temperatur des Ölbads (°C)	Polymerisation zum Bcp
[NIPAAm]	[Makroini]	[CuCl]	[Me <sub>6</sub> TREN]				
250	PBA 15 000 g/mol PDI = 1.56	2	2	3.9	300	25	#2
	1						
250	PBA 15 000 g/mol PDI = 1.56	2	2	3.9	120	25	#3
	1						
250	PBA 7 500 g/mol PDI = 1.62	2	2	3.9	120	25	#4
	1						
250	PBA 8 300 g/mol PDI = 1.10	2	2	3.9	300	25	#5
	1						
100	PBA 3 900 g/mol PDI = 1.14	2	2	3.9	180	25	#6

**PNIPAAm als 2. Block; Pfpfocopolymer\*\***

[NIPAAm]	Stoffmengenäquivalente		[Me <sub>6</sub> TREN]	c(Ini <sub>ges</sub> ) (mol/L)	Polymerisations- zeit (min)	Temperatur des Ölbad (°C)	Polymerisation zum Gcp
	[Makroini] +[ECIP]	[CuCl] +[CuCl <sub>2</sub> ]					
500	PBMA- <i>co</i> -PIniMer 26 600 g/mol 6 % IniMer		2	0.008	420	25	#7
	0.5 + 0.5	2 + 0					
250	PBMA- <i>co</i> -PIniMer 46 500 g/mol 1 % IniMer		2	0.016	120	25	#8
	0.5 + 0.5	2 + 0					
250	PBMA- <i>co</i> -PIniMer 46 500 g/mol 1 % IniMer		2	0.008	120	25	#9
	0.5 + 0	2 + 0.06					

\* in dieser Tabelle sind nur die Synthesebedingungen für die Blockcopolymere dargestellt, die im Anschluss auch für Beschichtungen verwendet wurden; weitere Bedingungen mit Molmassen und PDI sind im Ergebnisteil in Tabelle 9 und Tabelle 10 dargestellt;

\*\* bei den Pfpfocopolymerisationen wurde die Monomerkonzentration immer konstant bei c(NIPAAm) = 3.9 mol/L gehalten und dafür die Initiatorkonzentration variiert.

#### 4.1.7 ATRP von (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA)

Vor der Polymerisation wurde zunächst aus dem Monomer (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA) der Stabilisator entfernt, indem es über Nacht mit Calciumhydrid gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum unter Argon destilliert wurde.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden Parameter der ATRP von DMAEMA mehrfach variiert, da keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden konnten. Die in Tabelle 4 gezeigten Polymere, die nachträglich auch für die Beschichtungen verwendet wurden, wurden jedoch alle mit vergleichbaren Synthesebedingungen erhalten. Die Variationen und deren Ergebnisse sind in 5.1.4 zusammengestellt.

Im Allgemeinen wurde zunächst das Lösungsmittel (Toluol oder Aceton) in einem 3-Hals-Kolben mit Kühler, Septum und Stopfen für 30 min mit Argon entgast. Anschließend wurden das Monomer DMAEMA (c(DMAEMA) variiert) und der Ligand HMTETA hinzugegeben und weitere 30 min entgast. Gleichzeitig wurde der Initiator (EBriB oder ECIP) ebenfalls für 30 min entgast oder der Makroinitiator PBA in ca. der Hälfte des zu verwendenden Lösungsmittels gelöst und entgast. Durch Zugabe des Kupfersalzes (CuBr (und CuBr<sub>2</sub>) oder CuCl) wurde der Komplex geformt, indem weitere 10 min gerührt wurde. Zur grünen Lösung wurde nun über eine gasdichte Spritze der Initiator hinzugegeben und somit die Polymerisation gestartet. Der Reaktionskolben wurde sofort in einem auf 50 °C vorgeheiztem Ölbad platziert. Für die zeitaufgelösten Polymerisationen wurden in regelmäßigen Abständen im Argongegenstrom Proben mit einer Spritze gezogen, die sofort durch Zugabe von THF gequencht wurden. Nach Ablauf der gewünschten Polymerisationszeit wurde die Reaktion im Kolben durch Luftzufuhr und Zugabe von THF angehalten. Der Katalysator wurde säulenchromatographisch über Aluminiumoxid mit THF entfernt. Die Lösung wurde eingeeengt und sowohl die Homopolymere PDMAEMA als auch die Blockcopolymere aus PBA und PDMAEMA wurden in kaltem *n*-Hexan ausgefällt. Die resultierenden hochviskosen, gelblichen Polymere wurden über Nacht bei 60 °C

getrocknet. Die anschließende Charakterisierung erfolgte über GPC,  $^1\text{H}$ -NMR- und IR- Spektroskopie (siehe 5.1.4).

Zur Umsatzbestimmung der zeitaufgelösten Polymerisation wurden zusätzlich vor dem Ausfällen des Polymers  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie-Messungen durchgeführt (siehe 4.3.1.2).

Tabelle 4. Synthesebedingungen zur ATRP von DMAEMA für die in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymere (Bcp).

**PDMAEMA; Homopolymer\***

Stoffmengenäquivalente				c(DMAEMA) (mol/L)	Polymerisations- zeit (min)	Temperatur des Ölbads (°C)	verwendet als Homopolymer
[DMAEMA]	[EBriB]	[CuCl]	[HMTETA]				
500	1	1	1	5	240	50	#10
500	1	1	1	5	420	50	#11

**PDMAEMA als 1. Block; Blockcopolymer\***

Stoffmengenäquivalente				c(DMAEMA) (mol/L)	Polymerisations- zeit (min)	Temperatur des Ölbads (°C)	verwendet als 1. Block für Bcp
[DMAEMA]	[EBriB]	[CuCl]	[HMTETA]				
500	1	1	1	5	240	50	#12

**PDMAEMA als 2. Block; Blockcopolymer\***

Stoffmengenäquivalente				c(DMAEMA) (mol/L)	Polymerisations- zeit (min)	Temperatur des Ölbads (°C)	Polymerisation zum Bcp
[DMAEMA]	[Makroini]	[CuCl]	[HMTETA]				
500	PBA 7 100 g/mol PDI = 1.06	1	1	5	150	50	#13 und #14
	1						
200	PBA 8 300 g/mol PDI = 1.10	1	1	5	270	50	#15, #16 und #17
	1						
100	PBA 4 800 g/mol PDI = 1.08	1	1	5	30	50	#18

\* in dieser Tabelle sind nur die Synthesebedingungen für die Blockcopolymere dargestellt, die im Anschluss auch für Beschichtungen verwendet wurden; weitere Bedingungen mit Molmassen und PDI sind im Ergebnisteil in Tabelle 12 dargestellt.

#### 4.1.8 Quarternierung der DMAEMA-haltigen Polymere

Um den DMAEMA-haltigen Polymeren antimikrobielle Eigenschaften zu verleihen, wurde der tertiäre Stickstoff der Wiederholungseinheiten des PDMAEMAs quarterniert. In dieser Arbeit werden die quarternierten Polymere im Allgemeinen mit PDMAEMA<sub>q</sub> bezeichnet.

Um Rückschlüsse auf den Wirkmechanismus der Polymere ziehen zu können, wurden die Polymere unterschiedlich quarterniert. Durch die Quarternierung mit Oktylbromid wurde eine lange hydrophobe Alkylkette an die Stickstoffatome gebunden (in dieser Arbeit werden diese oktylierten Polymere als PoDMAEMA bezeichnet). Da diese C<sub>8</sub>-Ketten eine große sterische Hinderung ausüben, werden nicht alle Stickstoffatome quarterniert. Die verbleibenden tertiären Stickstoffe des PoDMAEMA können durch Methyljodid zusätzlich quarterniert werden, so dass ein vollständig quarterniertes Polymer mit gemischten Alkylketten entsteht (in dieser Arbeit werden diese gemischt quarternierten Polymere als PqDMAEMA bezeichnet). Im Gegensatz dazu kann eine vollständige Quarternierung auch durch die direkte



Methylierung des Polymers erhalten werden (diese methylierten Polymere werden in dieser Arbeit als PmDMAEMA bezeichnet).

Die Durchführung der Quarternierung erfolgte unabhängig von der Quarternierungsart: Die Polymere wurden in Methanol ( $c(\text{Quarternierungsagens}) = 1.8 \text{ mol/L}$ ) und einem 3fachen Überschuss des Quarternierungsagenzes (Oktylbromid oder Methyljodid) in Bezug auf die funktionellen Aminogruppen des Polymers (Molmasse erhalten über GPC) unter Argon gelöst. Die Reaktion wurde vervollständigt durch Erhitzen der Lösung auf  $55^\circ\text{C}$  für 48 h mit Oktylbromid oder Rühren bei Raumtemperatur für 20 h mit Methyljodid. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und das Produkt wurde in einem ca. 20fachen Überschuss an kaltem *n*-Hexan ausgefällt. Das über Nacht bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknete Produkt wurde anschließend über  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie charakterisiert (siehe 5.1.8).

Für die gemischt quarternierten Polymere PqDMAEMA wurde zunächst die Oktylierung und anschließend die Methylierung durchgeführt.

### Halogen austausch für PqDMAEMA

Für ein gemischt quarterniertes PqDMAEMA wurde zusätzlich eine Elementaranalyse durchgeführt. Da in diesem Polymer sowohl Bromid- als auch Iodid-Ionen vorhanden sind, wurden diese Gegenionen zur Fehlerminimierung zusätzlich gegen Chlorid-Ionen getauscht. Dazu wurde ein Ionentauscher (4767 Ionentauscher III zur Analyse auf OH-Basis, Merck; angelehnt an <sup>[112]</sup>) zunächst mit einer 10%igen NaCl-Lösungen in die Chlorid-Form überführt. Der Ionenaustausch im PqDMAEMA wurde mit Methanol als Lösungsmittel durchgeführt, welches anschließend abgezogen wurde und das Polymer wurde über Nacht bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet. Anschließend wurde nochmals eine Elementaranalyse durchgeführt.

## 4.2 Beschichtungsverfahren

### 4.2.1 Funktionalisierung von Polysulfon- (PSf) und Polyethersulfon- (PES)

#### Filmen via Adsorption/Entrapment

##### Aminosilanisierung von Glasobjektträgerplättchen

Für die Zetapotentialmessungen der mit PDMAEMA<sub>q</sub> funktionalisierten PSf-Filmen wurden Glasobjektträgerplättchen als Substrat verwendet, auf die die PSf-Filme gespincoated wurden. Es stellte sich heraus, dass sich die PSf-Filme in der Funktionalisierungslösung vom Glas ablösten, was auf die geringe Wechselwirkung von Glas und PSf zurückgeführt wurde. Um die Wechselwirkungen zu erhöhen, wurden diese Glasobjektträgerplättchen vor dem Spincoating aminosilanisiert. Dadurch kam es nicht mehr zu einer Ablösung der Schichten.

Für die Silanisierung wurden 8 Glasobjektträgerplättchen ( $50 \times 24 \text{ mm}^2$ , Roth) in einem dafür vorgesehenen Ständer für 4 h in einer Lösung aus 25 Natriumhydroxid und 100 mL Milli-Q-Wasser und

150 mL Ethanol (abs.) gereinigt. Nach anschließendem Spülen mit Milli-Q-Wasser und Trocknen im Argonstrom wurden die Glasplättchen weitere 2 h im Trockenschrank bei 100 °C vollständig getrocknet. Die Kontaktwinkel des gereinigten Glases mit Wasser bei Raumtemperatur waren  $< 20^\circ$ . Anschließend wurden die Objektträger für 16 h in eine Lösung aus 10 mL 3-Aminopropyltriethoxysilan mit 85 mL Ethanol (abs.) und 5 mL Milli-Q-Wasser eingelegt. Die Glasobjektträgerplättchen wurden durch zweimaliges Einlegen in Ethanol (abs.), zweimaliges Einlegen in Milli-Q-Wasser und einmaliges Einlegen in Aceton (p. a.) gewaschen und im Argonstrom getrocknet. Anschließend wurde die Kondensationsreaktion im Trockenschrank bei 180 °C über Nacht durchgeführt. Die so funktionalisierten Glasplättchen weisen bei Raumtemperatur einen Kontaktwinkel mit Wasser von  $28.3^\circ \pm 7.1^\circ$  auf.

### Spincoating von PSf-Filmen

In Abhängigkeit von der Charakterisierungsmethode wurden unterschiedliche Substrate für die PSf-Filme verwendet:

- Für Kontaktwinkelmessungen wurden  $9 \times 9 \text{ mm}^2$  Siliciumwafer (SilChem) verwendet, die in einer Lösung aus 75 Vol.-% Schwefelsäure und 25 Vol.-% Wasserstoffperoxid bei ca. 40 °C geätzt, mit Milli-Q-Wasser gespült und anschließend im Argonstrom getrocknet wurden. Es wurden 80  $\mu\text{L}$  der PSf-Lösung zum Spincoaten verwendet.
- Für den quantitativen Ammoniumnachweis wurden Glasobjektträgerplättchen der Größe  $24 \times 24 \text{ mm}^2$  verwendet, die zuvor in einer Lösung aus Kaliumhydroxid in *iso*-Propanol gereinigt, mit Milli-Q-Wasser gespült und im Argonstrom getrocknet wurden. Es wurden 500  $\mu\text{L}$  der PSf-Lösung zum Spincoaten verwendet.
- Für die Zetapotentialmessungen wurden aminosilanisierte Glasobjektträgerplättchen der Größe  $50 \times 24 \text{ mm}^2$  (s. o.) benutzt. Es wurden 800  $\mu\text{L}$  der PSf-Lösung zum Spincoaten verwendet.

Zur Herstellung von dünnen PSf-Schichten wurde die entsprechende Menge einer 100 g/L PSf-Lösung in Dichlorbenzol für 15 s bei Raumtemperatur auf das entsprechende Substrat gegeben, anschließend folgte eine Rotation bei 3600 rpm für 30 s. Die Schichten wurden über Nacht bei 60 °C getrocknet. Die Schichten besaßen bei Raumtemperatur einen mittleren „sessile drop“ Kontaktwinkel mit Wasser von  $73.7^\circ \pm 0.9^\circ$  und eine Kontaktwinkelhysterese von  $5.0^\circ \pm 1.9^\circ$ .

### Spincoating von PES-Filmen

PES-Filme wurden auf Siliciumwafern ( $9 \times 9 \text{ mm}^2$ ) nach Literatur<sup>[113]</sup> hergestellt. Die Siliciumwafer wurden zunächst in einer Lösung aus 75 Vol.-% Schwefelsäure und 25 Vol.-% Wasserstoffperoxid bei ca. 40 °C geätzt, mit Milli-Q-Wasser gespült und anschließend im Argonstrom getrocknet. Es wurden 100  $\mu\text{L}$  einer 5 Gew.-% Lösung von PES in Dichlormethan für 5 s auf dem Siliciumwafer bei Raumtemperatur inkubiert, anschließend für 30 s bei 3600 rpm rotiert und die Schichten über Nacht bei 60 °C trocknen gelassen. Sie besaßen bei Raumtemperatur einen „sessile drop“ Kontaktwinkel mit Wasser von  $59.5^\circ \pm 0.8^\circ$  und eine Kontaktwinkelhysterese von  $11.1^\circ \pm 0.8^\circ$ .

### **Adsorption/Entrapment mit NIPAAm-haltigen Polymeren**

Die Lösungen zur Funktionalisierung von spingecoateten PSf- oder PES-Filmen wurden hergestellt, indem die entsprechende Menge an NIPAAm-haltigen Polymer als erstes bei Raumtemperatur in DMAc gelöst wurden und anschließend Milli-Q-Wasser hinzugegeben wurde, so dass eine 25 Vol.-% wässrige DMAc Lösung resultierte. Der entstehende Fehler der Volumenkontraktion wurde dabei vernachlässigt. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da die Polymere nicht löslich waren, wenn sie direkt in eine 25%ige DMAc-Lösung gegeben wurden. Standardmäßig wurde eine 1 g/L-Funktionalisierungslösung hergestellt, die dann auf 0.1 g/L, 0.01 g/L und 0.001 g/L verdünnt wurde.

Die spingecoateten Substrate wurden in die Lösungen der unterschiedlichen Konzentrationen gegeben und die Gefäße fest verschlossen. Der Adsorptions/Entrapment-Prozess wurde für 18 h bei Raumtemperatur durchgeführt. Anschließend wurden die funktionalisierten Filme vorsichtig mit Milli-Q-Wasser gespült, zunächst in einem Argonstrom und anschließend über Nacht bei 60 °C getrocknet. Je nach gewähltem Substrat erfolgte nun die entsprechende Charakterisierung.

### **Adsorption/Entrapment mit DMAEMAq-haltigen Polymeren**

Die Funktionalisierung mit den kationischen DMAEMAq-haltigen Polymeren wurde analog zu der oben beschriebenen Vorgehensweise mit NIPAAm-haltigen Polymeren durchgeführt. Allerdings wurden später auch Funktionalisierungslösungen verwendet, die aus 25 Vol.-% DMAc mit 75 Vol.-% einer 0.5 mol/L oder 0.025 mol/L NaCl-Lösung bestanden. Dazu wurden die Polymere ebenfalls zunächst mit DMAc versetzt und anschließend wurde die entsprechende Salzlösung hinzugegeben, so dass eine 25 Vol.-% DMAc Lösung entstand.

### **Langzeitstabilitätstests der funktionalisierten Schichten**

Um die Langzeitstabilität der über Adsorption/Entrapment funktionalisierten PSf- oder PES-Filme zu untersuchen, wurden die Filme für 4 Tage bei Raumtemperatur in Milli-Q-Wasser gegeben (das Substrat wurde je nach folgender Charakterisierungsmethode entsprechend gewählt, s. o.). Anschließend wurden die Filme mit Milli-Q-Wasser gespült und zunächst im Argonstrom und dann über Nacht bei 60 °C getrocknet. Anschließend folgte die Charakterisierung.

## **4.2.2 Funktionalisierung von PSf- und PES-Mikrofiltrations-Membranen via Adsorption/Entrapment**

Die entsprechenden Membranen (PSf-Membranen der Firma Seitz-Filter-Werke mit einem nominalen Porendurchmesser von 0.2 µm, PSf-Membranen (GRM 0.1PP) der Firma Danish Separation Systems AS mit einem nominalen Porendurchmesser von 0.1 µm oder PES-Membranen (MicroPES 2F der Firma Membrana mit einem nominalen Porendurchmesser von 0.2 µm) wurden auf einen

Durchmesser von 25 mm ausgestanzt. Um eventuell noch aus dem Herstellungsprozess vorhandene Additive herauszuwaschen, wurden die Membranen für mindestens 90 min in je 20 mL Ethanol gewaschen, danach zweimal jeweils 1 h mit 20 mL Milli-Q-Wasser und anschließend 24 h in 20 mL Milli-Q-Wasser eingelegt. Diese so gewaschene Membran wird als Ausgangsmembran bezeichnet. Anschließend wurden die Membranen für 18 h in 20 mL der Funktionalisierungslösung bei Raumtemperatur eingelegt. Die Funktionalisierungslösung wurde hergestellt, indem zunächst das Polymer in DMAc gelöst wurde und dann anschließend so viel Milli-Q-Wasser zur Lösung hinzugegeben wurde, dass eine 25 % wässrige DMAc-Lösung entstand. Nach der Funktionalisierung über Adsorption/Entrapment wurden die Membranen dreimal je 1 h und anschließend über Nacht in 20 mL Milli-Q-Wasser gewaschen. Anschließend wurden sie charakterisiert und dabei in einer 0.01 mol/L Natriumazid-Lösung gelagert. Zur gravimetrischen Bestimmung der Funktionalisierung wurden die Membranen nach dem Waschen im Vakuumtrockenschrank getrocknet, gewogen und danach nicht weiter verwendet.

### 4.2.3 Oberflächensegregierte Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung

#### Vorversuche zur Optimierung des Beschichtungsverfahrens

Alle Vorversuche wurden mit zugeschnittenen Glasobjektträgern der Größe 24 x 24 mm<sup>2</sup> durchgeführt. Diese wurden zunächst in einer Lösung aus 75 Vol.-% Schwefelsäure und 25 Vol.-% Wasserstoffperoxid bei ca. 40 °C gereinigt, mit Milli-Q-Wasser gespült und anschließend im Argonstrom getrocknet. Es wurden Polymerlösungen bestehend aus 10 g/L Polymer (PBMA ggf. mit 5, 10, 20, 30 oder 40 Gew.-% eines NIPAAm-haltigen Blockcopolymers) in unterschiedlichen Zusammensetzungen von EtOAc und *n*-PrOH (9:1, 8:2, 7:3 und 6:4) verwendet.

- Spincoating

Es wurden 500 µL der Polymerlösung auf dem Glassubstrat für 10 s bei Raumtemperatur inkubiert und anschließend für 10 s bei 3600 rpm rotiert. Dabei erreichte der Spincoater nach dieser Zeit lediglich ca. 1800 rpm. Anschließend wurden die Schichten über Nacht bei 20 °C ± 1 °C gelagert.

- Dipcoating

Das gesäuberte Glas wurde mit einer Geschwindigkeit von 85.7 mm/min in die Polymerlösung gefahren und dort 1 min bei Raumtemperatur gelassen. Anschließend wurde das Substrat mit der gleichen Geschwindigkeit wieder aus der Lösung entfernt, noch 1 min in dieser senkrechten Position vorgetrocknet und anschließend in waagerechter Position über Nacht bei 20 °C ± 1 °C gelagert.

- Rakeln

Es wurden 400 µL der Polymerlösung auf das Glassubstrat gegeben und diese mit einem 10 µm Rakel bei einer Geschwindigkeit von 25 mm/s ausgestrichen. Nach 1 min Vortrocknung unter Raumbedingungen wurde die Schicht entweder über Nacht bei 20 °C ± 1 °C gelagert oder für 18 h

in einen Behälter mit 75 % Luftfeuchtigkeit gelagert. Der Behälter wurde dabei ständig mit feuchter Luft durchströmt und der Boden war zusätzlich mit angefeuchtetem NaCl bedeckt.

- Präparation der Schichten in geschlossenen Petri-Schalen

Dazu wurden Polymerlösungen (10 g/L) bestehend aus PBMA und dem entsprechenden Gew.-% eines NIPAAm-haltigen Blockcopolymers in EtOAc:*n*-PrOH 6:4 bzw. dem entsprechenden Volumenprozent-Anteil an Wasser hergestellt. Jeweils 5 mL dieser Lösungen wurden in Petri-Schalen mit einem inneren Durchmesser von 49 mm gegeben, diese wurden mit dem vorgesehenen Deckel verschlossen. Das Lösungsmittel wurde entweder bei Raumtemperatur oder bei 30 °C in einem Inkubator abgedampft (je nach Bedingungen ca. eine Woche). Anschließend konnten die Schichten mit einem Skalpell aus der Petri-Schale herausgeschnitten werden. Dabei wurde die Seite, die nach oben zeigte als Luftseite und die, die zum Glas der Petri-Schale zeigte, als Glasseite gekennzeichnet. Diese konnten dann einzeln mit ATR-IR-Spektroskopie und Kontaktwinkelmessungen vermessen werden.

#### **Allgemeine Vorschrift zur Darstellung oberflächensegregrierter Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung (optimierte Bedingungen)**

Es wurde zunächst eine 10 g/L Lösung aus 95 Gew.-% PBMA als Hauptkomponente der Schichten und 5 Gew.-% der entsprechenden NIPAAm-haltigen oder qDMAEMA-haltigen Polymerarchitektur in 3 Vol.-% Milli-Q-Wasser, 38.8 Vol.-% *n*-PrOH und 58.2 Vol.-% EtOAc hergestellt. Für die gemischten Oberflächen wurden 95 Gew.-% PBMA, 2.5 Gew.-% der NIPAAm-haltigen und 2.5 Gew.-% der qDMAEMA-haltigen Blockcopolymere in dem oben beschriebenen Lösungsmittelgemisch bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wurden 5 mL dieser Lösungen in Petri-Schalen mit einem inneren Durchmesser von 49 mm gegeben, diese wurde mit dem vorgesehenen Deckel verschlossen. Das Lösungsmittel wurde für 1 Woche bei Raumtemperatur abgedampft. Die „captive bubble“ Kontaktwinkel- und Zetapotentialmessungen wurden auf beschichteten Glasobjektträgerplättchen durchgeführt. Diese wurden zunächst in einer Kaliumhydroxid-Lösung in *iso*-PrOH gereinigt, mit Milli-Q-Wasser gespült und anschließend im Argonstrom getrocknet. Diese Glasplättchen wurden in den Deckel der Petri-Schalen (innerer Durchmesser 56 mm) gelegt und mit einer größeren Petri-Schale verschlossen. Auch der Kontrollversuch auf einer hydrophoben Oberfläche (s. u.) wurde auf einem hydrophob silanisiertem Glasträgerplättchen, das in die Petri-Schale gelegt wurde, durchgeführt.

Die Schichten oder die beschichteten Glasplättchen konnten mit Hilfe eines Skalpells aus den Petrischalen geschnitten werden, wobei die Seite, die nach oben zeigte als Luftseite und die, die zum Glas der Petri-Schale zeigte, als Glasseite gekennzeichnet wurde. Die Dicke der Schichten konnte mittels  $\mu$ m-Schraube auf 8-9  $\mu$ m bestimmt werden.

### Langzeitstabilität der NIPAAm-haltigen Beschichtungen

Um zu testen, ob das Additiv über die Zeit aus den oberflächensegregierten Schichten heraus diffundiert, wurden die NIPAAm-haltigen Schichten für bis zu 6 Tage in Milli-Q-Wasser gelagert und nach unterschiedlichen Zeitintervallen charakterisiert.

### Langzeitstabilität der qDMAEMA-haltigen Beschichtungen

Die Langzeitstabilität der oberflächensegregierten Schichten mit PBA-*b*-PqDMAEMA als Additiv wurde unter drastischeren Bedingungen getestet als die der Schichten mit PBA-*b*-PNIPAAm. Um anwendungsnahe Bedingungen zu simulieren, wurde die Schichten mit PBS-Puffer (siehe 4.3.4.1) überschichtet und bei 37 °C in einem Inkubator für bis zu 4 Tage gelagert. Nach unterschiedlichen Zeitintervallen wurden die Schichten mit Milli-Q-Wasser gespült, getrocknet und anschließend charakterisiert.

### Silanisierung von Glasobjektträgerplättchen als Kontrollversuch zur Ausrichtung auf hydrophoben Oberflächen

Es wurde ein Kontrollversuch zur Anreicherung eines PBA-*b*-PNIPAAm Blockcopolymers an der Luftseite einer Beschichtung durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung auf einem hydrophoben Substrat durchgeführt. Dazu wurden 8 Glasobjektträgerplättchen (50 x 24 mm<sup>2</sup>, Roth) in einem dafür vorgesehenen Ständer für 4 h in einer Lösung aus 25 Natriumhydroxid und 100 mL Milli-Q-Wasser und 150 mL Ethanol (abs.) gereinigt. Anschließend wurden die Glasobjektträgerplättchen mit Milli-Q-Wasser gespült, im Argonstrom getrocknet und weitere 2 h im Trockenschrank bei 100 °C vollständig getrocknet. Die Kontaktwinkel des gereinigten Glases mit Wasser waren bei Raumtemperatur < 20°. Anschließend wurden die Objektträger für 16 h in eine Lösung aus 10 mL *N*-Propyltriethoxysilan mit 85 mL Ethanol (abs.) und 5 mL Milli-Q-Wasser eingelegt. Die Glasobjektträgerplättchen wurden durch zweimaliges Einlegen in Ethanol (abs.), zweimaliges Einlegen in Milli-Q-Wasser und einmaliges Einlegen in Aceton (p. a.) gewaschen und im Argonstrom getrocknet. Anschließend wurde die Kondensationsreaktion im Trockenschrank bei 180 °C über Nacht durchgeführt. Die so funktionalisierten Glasplättchen weisen bei Raumtemperatur einen Kontaktwinkel mit Wasser von  $71.8^\circ \pm 14.2^\circ$  auf.

## 4.3 Charakterisierungsmethoden

### 4.3.1 Polymercharakterisierung

#### 4.3.1.1 Gelpermeationschromatographie-Messungen (GPC)

##### Fehlerabschätzungen in Abhängigkeit von der Kalibrierung

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) als spezielle Form der Flüssigkeitschromatographie wird zur Molmassenbestimmung von Polymeren verwendet. Dies ist möglich, da die chromatographische Trennung auf Grund der Größe der einzelnen Moleküle erfolgt. Die stationäre Phase besteht aus heteroporösen beziehungsweise gequollenen Netzwerken mit Porengrößenverteilungen von 5 nm bis zu 500 nm<sup>[53]</sup>. Die gelösten Polymermoleküle der mobilen Phase können in diese Porenstruktur eindringen, soweit sie nicht bedingt durch ihre Größe, das heißt ihrem hydrodynamischen Radius in dem entsprechenden Lösungsmittel, ausgeschlossen werden. Somit kommt es zu einer stärkeren Retardation der kleineren Moleküle, da diesen mehr Poren zur Verfügung stehen als den größeren, die daher die Trennsäule als erstes verlassen. Eine schematische Darstellung dieses Prinzips ist in Abbildung 19 gezeigt. Auf Basis der hier dargestellten Elutionskurve können Molmassenverteilungen erhalten werden.

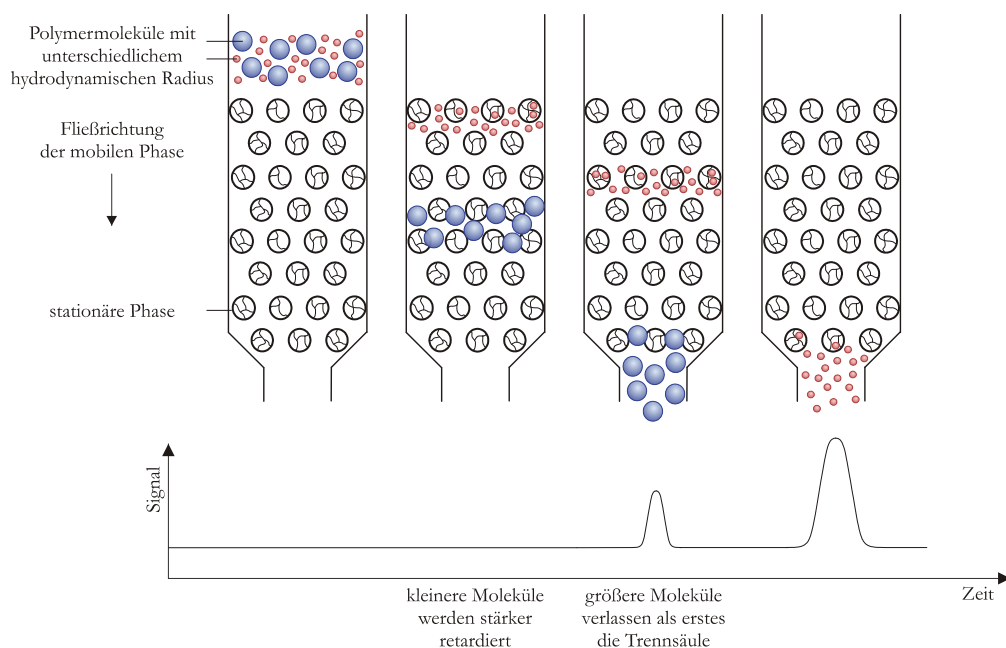


Abbildung 19. Schematischer Trennmechanismus nach Molekülgröße in der GPC.<sup>[53]</sup>

Die GPC ist eine Relativmethode, das heißt, dass alle erhaltenen Molmassen nur durch die Einbeziehung einer Kalibrierungskurve berechnet werden können. Diese kann erhalten werden durch die Vermessung eines Kalibrierungspolymers bekannter Molmassenverteilung in einem bestimmten Lösungsmittel. Standardmäßig wird mittels Brechungsindexdetektor das Signal gegen das Elutionsvolumen aufgetragen und daraus eine Kalibrierungsgerade für den Logarithmus der Molmasse gegen das Elutionsvolumen erstellt. Diese Gerade wird auch als klassische Kalibrierung bezeichnet.<sup>[114]</sup> Bei dieser Methode ist jedoch zu bedenken, dass die Kalibrierung nur exakt gilt, wenn die konstitutionellen Einheiten der zu analysierende Probe identisch sind mit denen der

Kalibrierungssubstanz. Die GPC trennt nach hydrodynamischem Radius der Probe in dem entsprechenden Lösungsmittel. Je nach konstitutioneller Einheit des Polymers können stark ausgeprägte oder geringe Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel auftreten. Dieser Quellungsgrad und auch die geometrische Gestalt des Polymers bestimmen den hydrodynamischen Radius der zu analysierenden Probe. Das heißt, dass ein sich vom Kalibrierungspolymer chemisch unterscheidendes Polymer einer bestimmten Molmasse in dem verwendeten Lösungsmittel unterschiedlich stark quillt als das Kalibrierungspolymer, daher einen unterschiedlichen hydrodynamischen Radius aufweist als das Kalibrierungspolymer entsprechender Molmasse und somit auch unterschiedlich stark retardiert wird. Über die Kalibrierungsgerade erhält man somit für dieses Polymer eine stark fehlerbehaftete Molmassenverteilung. Da sehr hohe Anforderungen an Kalibrierungspolymere bezüglich der Molmassenverteilung gestellt werden, stehen kommerziell nicht viele solcher Substanzen zur Verfügung. Daher können für viele Polymere die Molmassen unter Angabe der verwendeten Kalibrierungssubstanz mit der klassischen Kalibrierung nur näherungsweise abgeschätzt werden.

Die universelle Kalibrierung eliminiert dieses Problem der Anforderungen an chemische Ähnlichkeit des Analysen- und Kalibrierungspolymers.<sup>[114]</sup> Nach der Flory-Fox-Theorie ist die Knäulgröße eines Polymers in einem Lösungsmittel das Produkt aus der Grenzviskositätszahl  $[\eta]$  in diesem Lösungsmittel und der Molmasse. (Dabei ist die Grenzviskositätszahl, oder auch Staudinger-Index genannt, die Viskosität, die man erhält, wenn man eine Polymerlösung unendlich verdünnt.) In der intrinsischen Größe der Viskosität finden sich Informationen über die oben beschriebenen Fähigkeiten eines Polymers zur Ausbildung von Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und die geometrische Gestalt. Es konnte daher gezeigt werden, dass durch den Einbezug der Grenzviskosität in die klassische Kalibrationskurve, das heißt eine Auftragung des Logarithmus' des Produktes von Molmasse und Grenzviskosität gegen das Elutionsvolumen, eine Gerade erhalten wird, die unabhängig von der Polymerart und -gestalt ist. Somit kann über diese universelle Kalibrierung auf Basis eines Kalibrierungspolymers auf die Molmasse von chemisch völlig unterschiedlichen Polymeren geschlossen werden. Dazu müssen entweder die Mark-Houwink-Parameter des zu analysierenden Polymers bekannt sein oder es wird zusätzlich zum Brechungsindexdetektor, der die Konzentration der Polymerlösung bestimmt, auch ein Viskositätsdetektor verwendet, mit dessen Hilfe man die für diese Kalibrierung benötigte Grenzviskosität bestimmen kann (siehe Gleichung 2).

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{Gleichung 2}$$

$[\eta]$	Grenzviskositätszahl oder Staudinger-Index
$\eta_{sp}$	spezifische Viskosität, gemessen mit dem Viskositätsdetektor
$c$	Konzentration der Polymerlösung, gemessen mit dem Brechungsindexdetektor

Dieser Arbeit wurde eine klassische Kalibrierung mit dem Kalibrierungspolymer Poly(methylmethacrylat) (PMMA) zu Grunde gelegt. Dieses Polymer ist den im Laufe der Arbeit verwendeten Polymeren chemisch zwar ähnlich, besitzt aber ein anderes Quellungsverhalten im Laufmittel DMF, wie man an Hand der in Abbildung 20 gezeigten Hansen-Löslichkeitsparameter abschätzen kann.



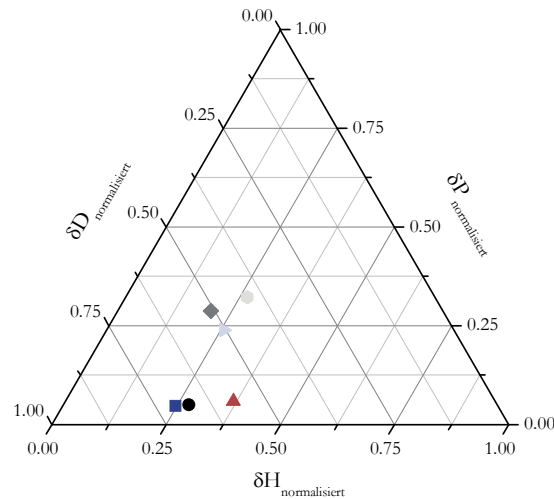


Abbildung 20. Hansen-Löslichkeitsparameter zur Abschätzung der Genauigkeit der klassischen Kalibrierung der GPC: ■ PBMA<sup>[115]</sup>; ● PBA<sup>[115]</sup>; ▲ PNIPAAm<sup>[116]</sup>; ◆ PMMA<sup>[115]</sup>; ► PDMAEMA<sup>[117]</sup>; ● DMF<sup>[118]</sup>; die Werte für den Energiebeitrag von Wasserstoffbrücken ( $\delta H_{\text{normalisiert}}$ ), von polaren Anteilen ( $\delta P_{\text{normalisiert}}$ ) und dispersive Anteile ( $\delta D_{\text{normalisiert}}$ ) sind normalisiert.

Daher wurden zusätzlich für unterschiedliche NIPAAm-haltige Polymere auch Molmassen mittels der universellen Kalibrierung auf Basis eines Viskositätsdetektors bestimmt. Wie aus Tabelle 5 zu sehen ist, stimmen die Molmassen für die unterschiedlichen Polymere relativ gut miteinander überein.

Tabelle 5. Vergleich der erhaltenen Molmassen für unterschiedliche NIPAAm-haltige Polymere über eine klassische und universelle Kalibrierung der GPC.

Polymer	$M_n$ über klassische Kalibrierung (g/mol)	PDI über klassische Kalibrierung (-)	$M_n$ über universelle Kalibrierung (g/mol)	PDI über universelle Kalibrierung (-)
PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	25 300	1.13	23 100	1.28
PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	49 900	1.16	57 500	1.20
PBMA- <i>g</i> -PNIPAAm	115 200	10.59	113 500	7.94

Der Vergleich der Molmassen zeigt, dass für die Blockcopolymere mit ähnlichen Blockverhältnissen und einer engen Molmassenverteilung der Fehler der Molmasse über die klassische Kalibrierung mit steigender Molmasse zunimmt. Dies liegt daran, dass die Mark-Houwink-Parameter für die einzelnen Blöcke PBA und PNIPAAm und das Kalibrierungspolymer PMMA unterschiedlich sind. Eine genaue Bestimmung dieser Parameter auf Basis der Vermessung der einzelnen Homopolymere mit einer breiten Molmassenverteilung wurde nicht vorgenommen. Trotzdem ist ersichtlich, dass die Architektur eines Blockcopolymers zwei unterschiedliche Polymere mit verschiedenen Parametern in einem Polymer vereint. In dem Blockcopolymer mit größerer Molmasse ist effektiv eine höhere Molmasse an PNIPAAm enthalten, das wiederum die am stärksten von PMMA abweichenden Mark-Houwink-Parameter aufweist. Somit ist der Einfluss der Eigenschaften dieses PNIPAAm-Blockes als Ausdruck der Mark-Houwink-Parameter auf das gesamte Polymer hier stärker als bei dem kleineren Blockcopolymer. Dies führt dazu, dass die klassische Kalibrierung mit höherer Molmasse des zu vermessenden Polymers einen größeren Fehler liefert.

Im Unterschied dazu ergeben beide Kalibrierungen sehr ähnliche Molmassen für das Pfropfcopolymer mit einer breit verteilten Molmasse. Hierbei ist zu beachten, dass für Polymere mit

engen Molmassenverteilungen die Empfindlichkeit der Detektoren eine große Rolle spielt, da es hier einen Hauptpeak mit hoher Konzentration gibt und ansonsten die Konzentrationen sehr gering sind. Im Gegensatz dazu sollte bei einer breiten Molmassenverteilung insgesamt immer eine höhere Konzentration an Polymer eluiert werden, so dass die Nachweisgrenze der Detektoren eine untergeordnete Rolle spielt. Daher sind die Molmassen des breit verteilten Pfpofcopolymers für beide Kalibrierungen vergleichbar. Allerdings ist dieses Ergebnis nicht so zu erwarten, da ein Einfluss der Verzweigungen des Pfpofcopolymers erkennbar sein sollte. Während die klassische Kalibrierung hierbei das hydrodynamische Volumen des Pfpofcopolymers als lineare Molmasse auswertet und somit die Polymerarchitektur nicht berücksichtigt, ist die universelle Kalibrierung für das geometrische Erscheinungsbild des Polymers empfindlich. Dennoch konnte mittels beider Methoden eine ähnliche Molmasse erhalten werden, was eventuell auf den geringen Verzweigungsgrad des vermessenen Pfpofcopolymers zurückgeführt werden könnte.

Zusätzlich zu den oben durchgeführten Experimenten wurden DMAEMAq-haltige Polymere auch über Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Massenspektroskopie (MALDI-ToF MS) und durch chemische Umwandlung der Polymere in das Kalibrierungspolymer PMMA und anschließender GPC charakterisiert.<sup>[119]</sup> Dabei ergab sich, dass die verwendete klassische Kalibrierung für diese Polymere sehr gute Werte liefert, die nahe an den wahren Molmassen liegen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in dieser Arbeit verwendete klassische Kalibrierung insgesamt gute Abschätzungen der Molmassen für alle synthetisierten Polymere zulässt.

## Allgemeine Messungen

Die GPC-Messungen wurden mit DMF als Eluent und LiBr (0.01 mol/L) als Additiv bei 23 °C durchgeführt. Das verwendete HPLC System basiert auf einer Pumpe (Waters 590), einem Brechungsindexdetektor (Shodex RI-71) und Säulen (MZ SD plus) im Bereich von 50-5 000 g/mol, 1 000-70 000 g/mol und 100->2 000 000 g/mol. Die Flussrate betrug dabei 1 mL/min. Die Auswertung erfolgte mit der Software PSS WinGPC 6.2. Als Kalibrierungspolymer wurde Poly(methylmethacrylat) verwendet und für alle in der Arbeit angegebenen Molmassen wurde eine klassische Kalibrierung verwendet. Alle angegebenen PDIs basieren ebenfalls auf der Vermessung mittels GPC und der klassischen Kalibrierung.

## Umsatzbestimmung von NIPAAm

Der Umsatz von NIPAAm während der ATRP wurde unter anderem auch über die GPC bestimmt. Da das Monomer nicht flüchtig ist, wurde die nach der chromatographischen Aufreinigung eingegangene Probe vermessen. Abbildung 21 zeigt exemplarisch die erhaltenen Gelpermeationschromatogramme.

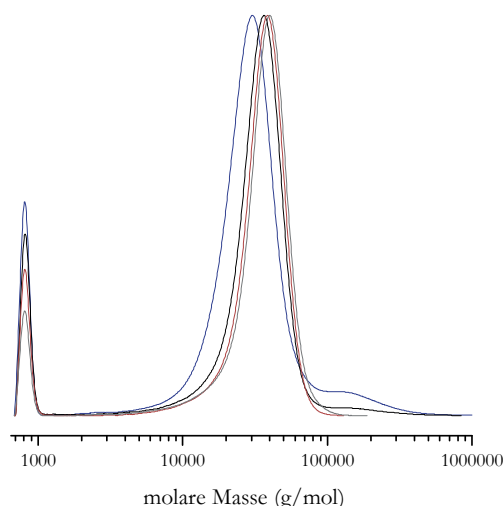


Abbildung 21. Umsatzbestimmung von NIPAAm während der ATRP über GPC: Beispieldiagramme für — 1 h; — 2 h; — 3h; — 5 h Polymerisationszeit.

Zur Berechnung des Umsatzes wurde, wie in Gleichung 3 beschrieben, das über die Software WinGPC 6.2 berechnete Integral des normierten Polymersignals ins Verhältnis zum Integral des Monomersignals gesetzt.

$$Umsatz\% = \left(1 - \frac{A_{Monomer}}{A_{Monomer} + A_{Polymer}}\right) \cdot 100 \quad \text{Gleichung 3}$$

$Umsatz\%$	Umsatz von NIPAAm bei der ATRP in %
$A_{Monomer}$	Integral des normierten Monomersignals in der GPC
$A_{Polymer}$	Integral des normierten Polymersignals in der GPC

### 4.3.1.2 Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)

#### Allgemeine Messungen

Alle NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DMX-300 (300 MHz) oder Bruker DMX-500 (500 MHz) bei 25 °C aufgenommen. Für alle B(M)A-, NIPAAm- und DMAEMA-haltigen Polymere wurde  $CDCl_3$  als Lösungsmittel verwendet. Quartäre DMAEMA-haltige Polymere mit Oktylketten (sowohl PoDMAEMA als auch PqDMAEMA) wurden in Methanol- $d_4$  und rein methylierte Polymere (PmDMAEMA) in deuteriertem  $D_2O$  vermessen.

#### Bestimmung des Anteils an IniMer in PBMA-*co*-PIniMer

Zur Bestimmung des Anteils an ATRP-Initiator des Rückgrats für das Pfropfcopolymer wurde ein 500 MHz  $^1H$ -NMR-Spektrum in  $CDCl_3$  aufgenommen (siehe Abbildung 22). Der Anteil an IniMer wurde berechnet durch die Verhältnisse der Integrale der  $CH_2$ -Gruppe von PBMA bei 1.6 ppm (in Abbildung 22 als c bezeichnet) und dem Mittelwert der Integrale der  $CH_2$ -Peaks an den Estergruppen von IniMer bei 4.4 ppm und 4.2 ppm (in Abbildung 22 als i und j bezeichnet).

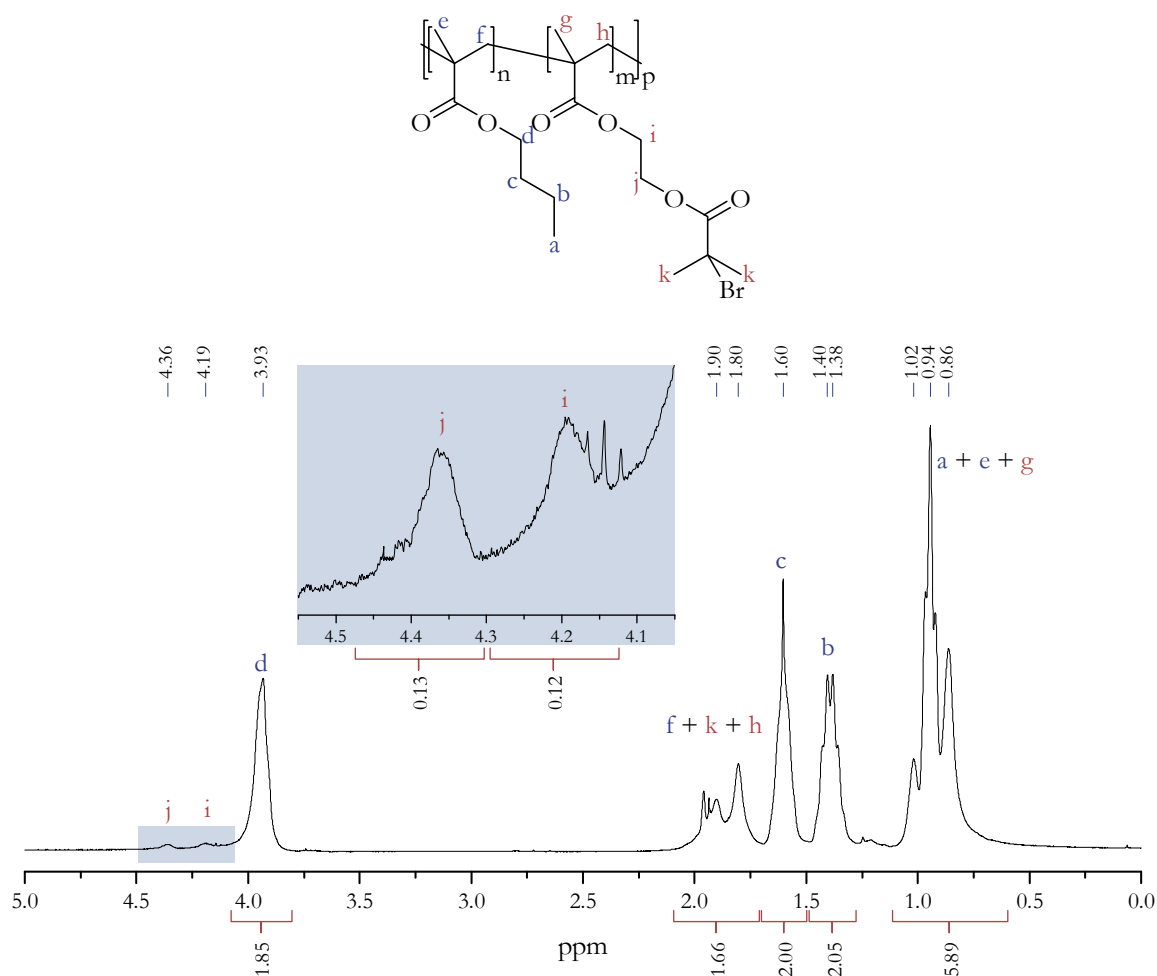


Abbildung 22. Bestimmung des Anteils von IniMer in PBMA-*co*-PIniMer über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; Spektrum in CDCl<sub>3</sub>.

### Umsatzbestimmung von NIPAAm

Zur Umsatzbestimmung des Monomers NIPAAm während der ATRP wurde unter anderem auch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verwendet. Dazu wurden die Proben der zeitaufgelösten Polymerisation nach der chromatographischen Aufreinigung eingengt und es wurden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen (siehe Abbildung 23).

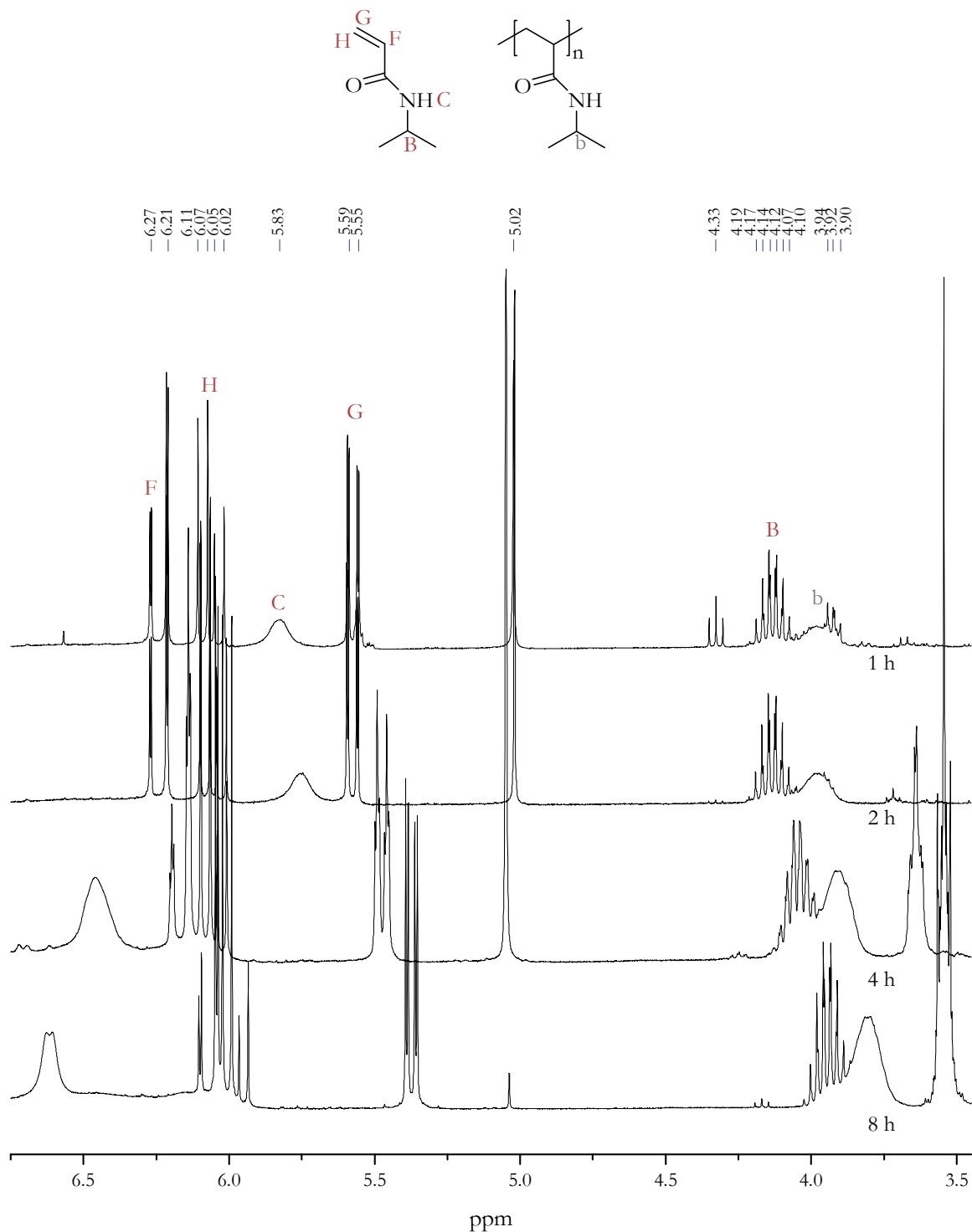


Abbildung 23. Umsatzbestimmung von NIPAAm während der ATRP über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nach 1 h, 2 h, 4 h und 8 h Polymerisationszeit mit  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel.

Mit Hilfe der über die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie erhaltenen Integrale lässt sich der Umsatz, wie in Gleichung 4 beschrieben, berechnen.

$$Umsatz\% = \left( 1 - \frac{A_{\text{Monomer}}(5.6 \text{ ppm})}{A_{\text{Monomer}} + A_{\text{Polymer}}(4.2-3.9 \text{ ppm})} \right) \cdot 100 \quad \text{Gleichung 4}$$

$Umsatz\%$	Umsatz von NIPAAm bei der ATRP in %
$A_{\text{Monomer}}$	Integral des Signals des noch nicht reagierten Monomers (bei ca. 5.6 ppm)
$A_{\text{Polymer}} + A_{\text{Monomer}}$	Integral der sich überlappenden Monomer- und Polymersignale (bei ca. 4.2-3.9 ppm)

## Umsatzbestimmung von DMAEMA

Der Umsatz während der ARTP von DMAEMA wurde über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Dazu wurde ein Spektrum der gesäulten und eingedampften Probe in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen (siehe Abbildung 24).

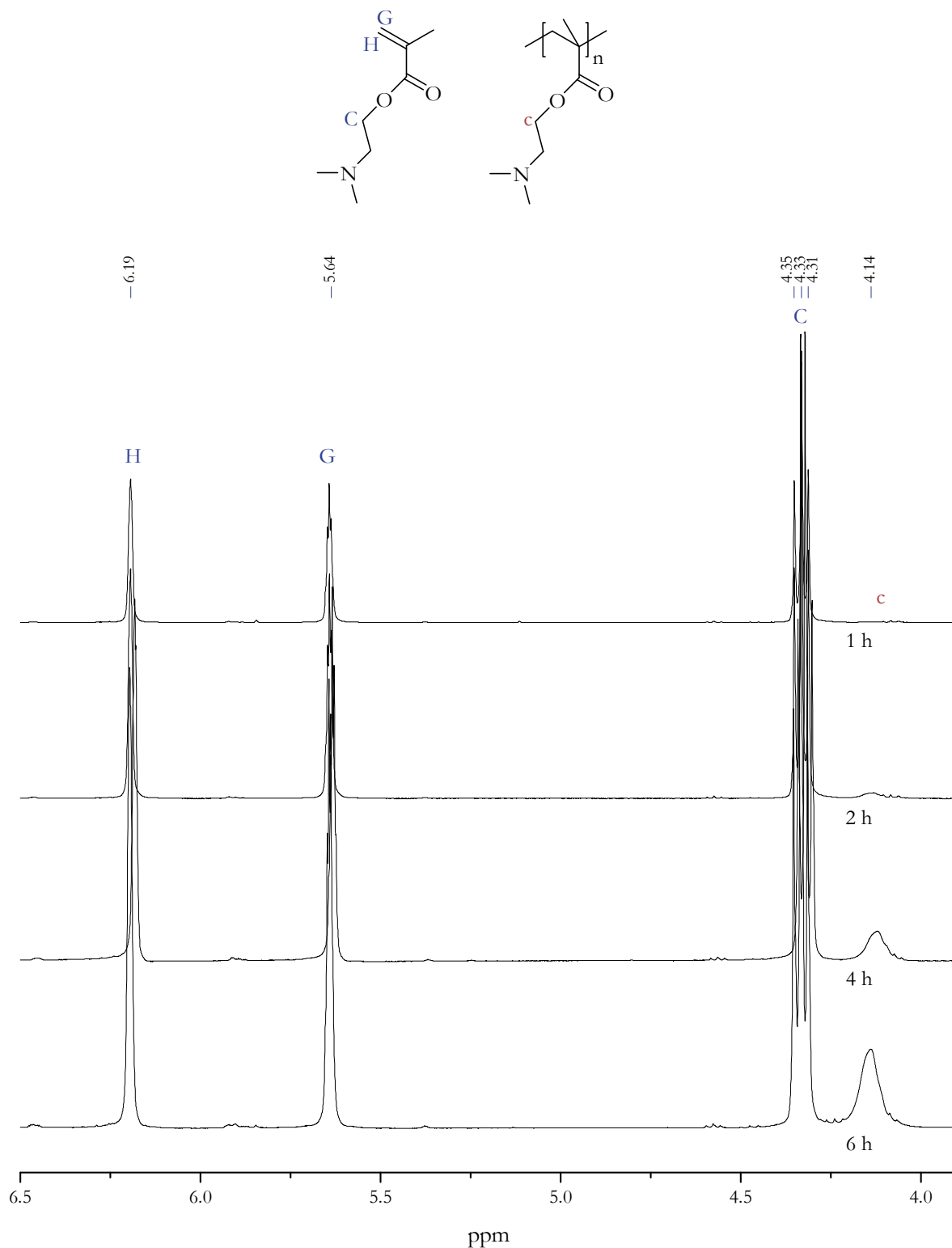


Abbildung 24. Umsatzbestimmung von DMAEMA während der ARTP über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nach 1 h, 2 h, 4 h und 6 h Polymerisationszeit mit  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel.

Mit Hilfe der so erhaltenen Flächen der Monomer- und Polymerpeaks konnte nach Gleichung 5 der Umsatz berechnet werden.

$$Umsatz\% = \left( 1 - \frac{A_{Polymer}(4.1 \text{ ppm})}{2 \cdot A_{Monomer}(5.6 \text{ ppm}) + A_{Polymer}(4.1 \text{ ppm})} \right) \cdot 100 \quad \text{Gleichung 5}$$

$Umsatz\%$	Umsatz von DMAEMA bei der ATRP in %
$A_{Polymer}$	Integral des Signals des entstehenden Polymers (bei ca. 4.1 ppm)
$A_{Monomer}$	Integral des Monomersignals (bei ca. 5.6 ppm)

### Bestimmung der Blockverhältnisse der Block- und Pfropfcopolymere

Für die Bestimmung der Blockverhältnisse von PBA-*b*-PNIPAAm wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen (siehe Abbildung 25) und die Peaks bei 1.1 ppm (PNIPAAm, in Abbildung 25 als k bezeichnet) und 0.9 ppm (PBA, in Abbildung 25 als a bezeichnet) ins Verhältnis gesetzt.

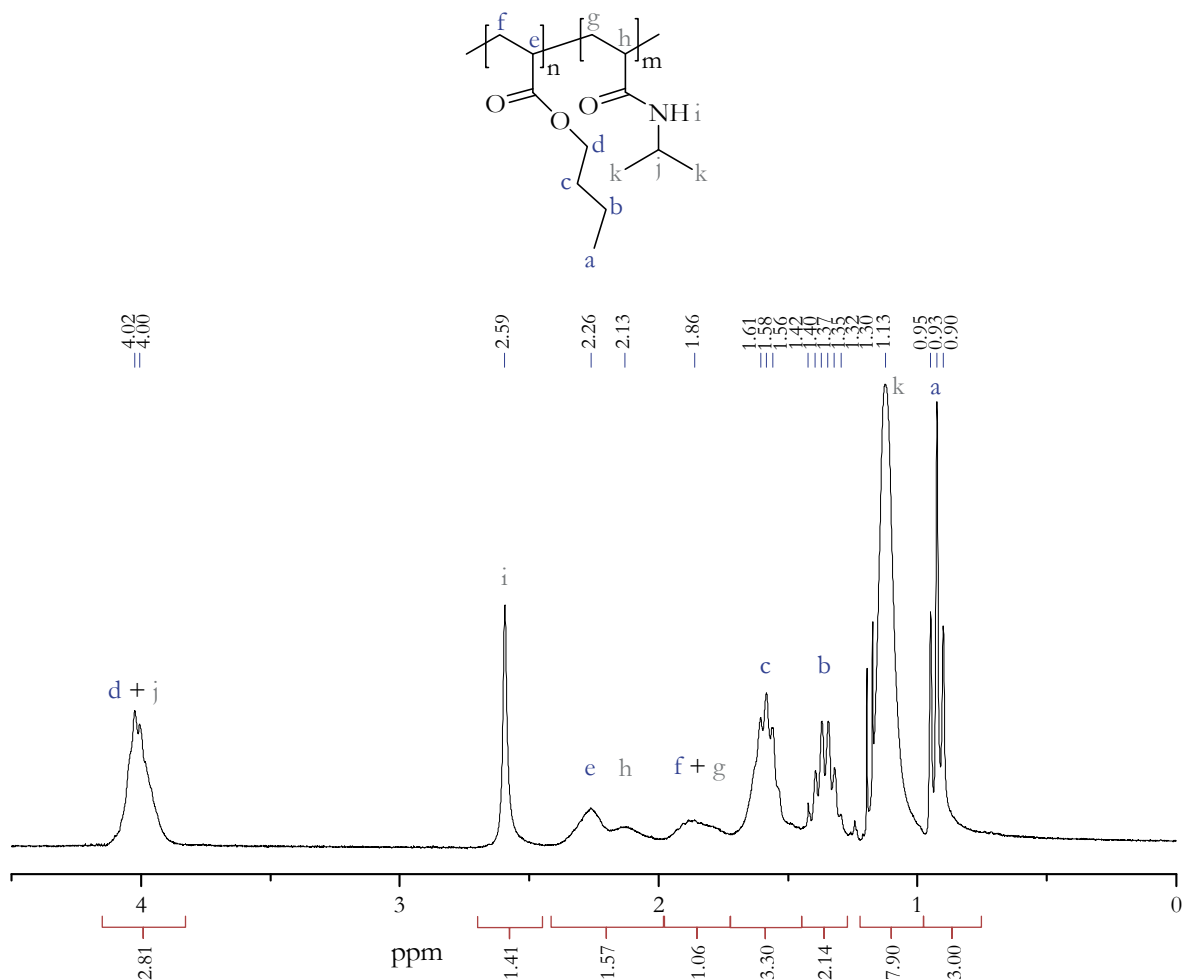


Abbildung 25. Bestimmung des Blockverhältnisses in PBA-*b*-PNIPAAm über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie; Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen.

Die Bestimmung der Blockverhältnisse im Pfropfcopolymer PBMA-*g*-PNIPAAm über die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ist auf Grund der Überlappungen der Peaks für PBMA und PNIPAAm sehr stark fehlerbehaftet. Die berechneten Werte über das Verhältnis der  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Isopropylgruppe (in Abbildung 26 als p bezeichnet, 1.14 ppm) des PNIPAAms zur  $\text{CH}_2$ -Gruppe direkt am Ether des PBMA

(in Abbildung 26 als b bezeichnet, 1.41 ppm) sind daher nur Näherungswerte. Sie können dennoch zum Vergleich der einzelnen Pfropfcopolymere untereinander dienen.

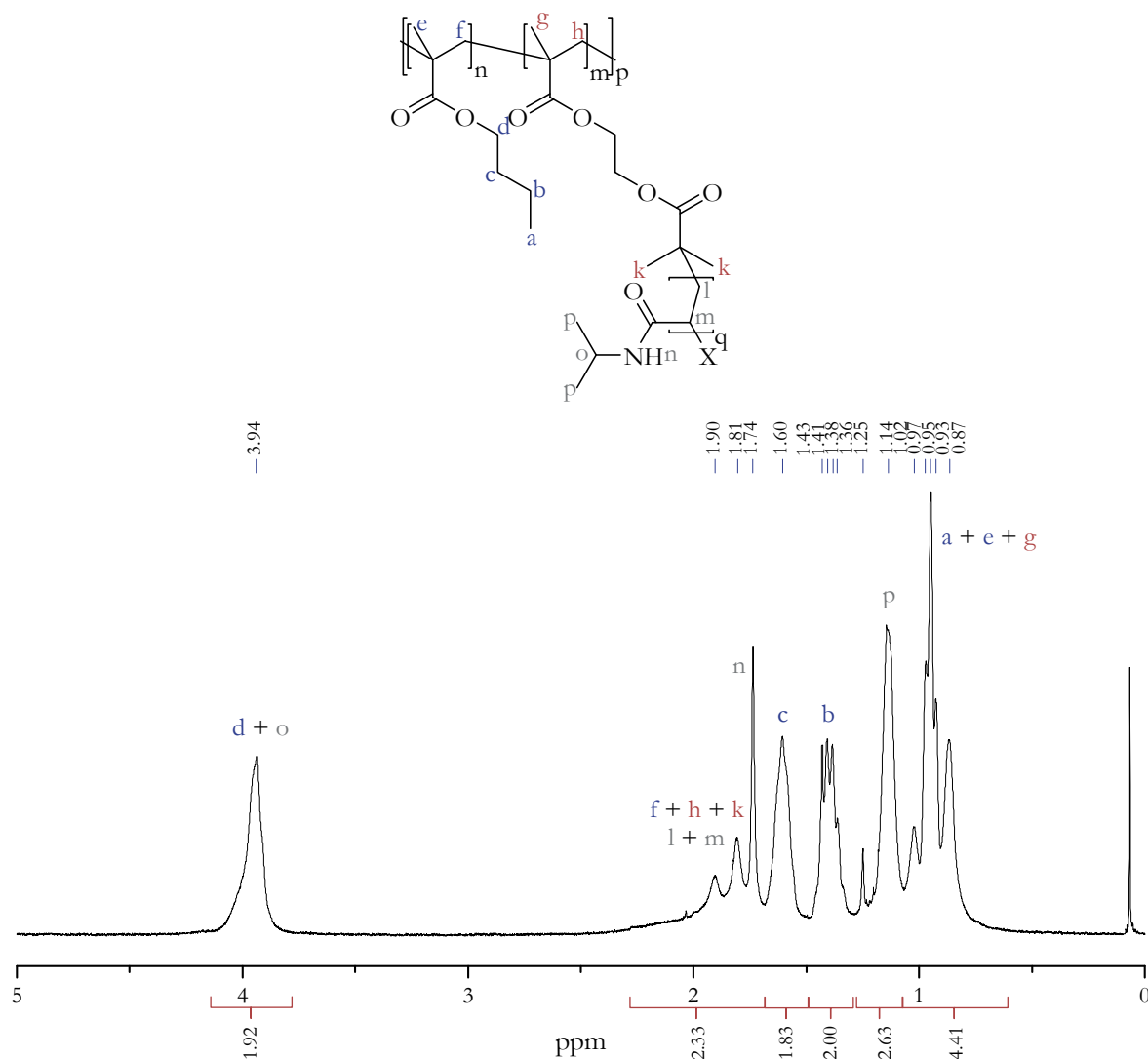


Abbildung 26. Bestimmung des Blockverhältnisses in PBMA-g-PNIPAAm über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; Spektrum in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen.

Das Blockverhältnis von PBA-*b*-PDMAEMA musste auf Grund der sich überlappenden Peaks von PBA und PDMAEMA wie folgt berechnet werden. Der Peak mit der besten Basislinie ist die CH<sub>2</sub>-Gruppe direkt am Stickstoff des PDMAEMAs (in Abbildung 27 als j bezeichnet, 2.6 ppm). Zieht man nun von dem Integral des Peaks für die CH<sub>2</sub>-Gruppen an den beiden Estergruppen des PBAs und des PDMAEMAs (in Abbildung 27 als d und i bezeichnet, 4.0 ppm) dieses Integral, das nur PDMAEMA zugeordnet werden kann, ab, so erhält man eine Fläche, die dem reinen CH<sub>2</sub>-Peak an der Estergruppe von PBA entspricht. Durch Vergleich dieser Fläche für das PBA mit der Fläche bei 2.6 ppm für das PDMAEMA kann das Blockverhältnis berechnet werden.



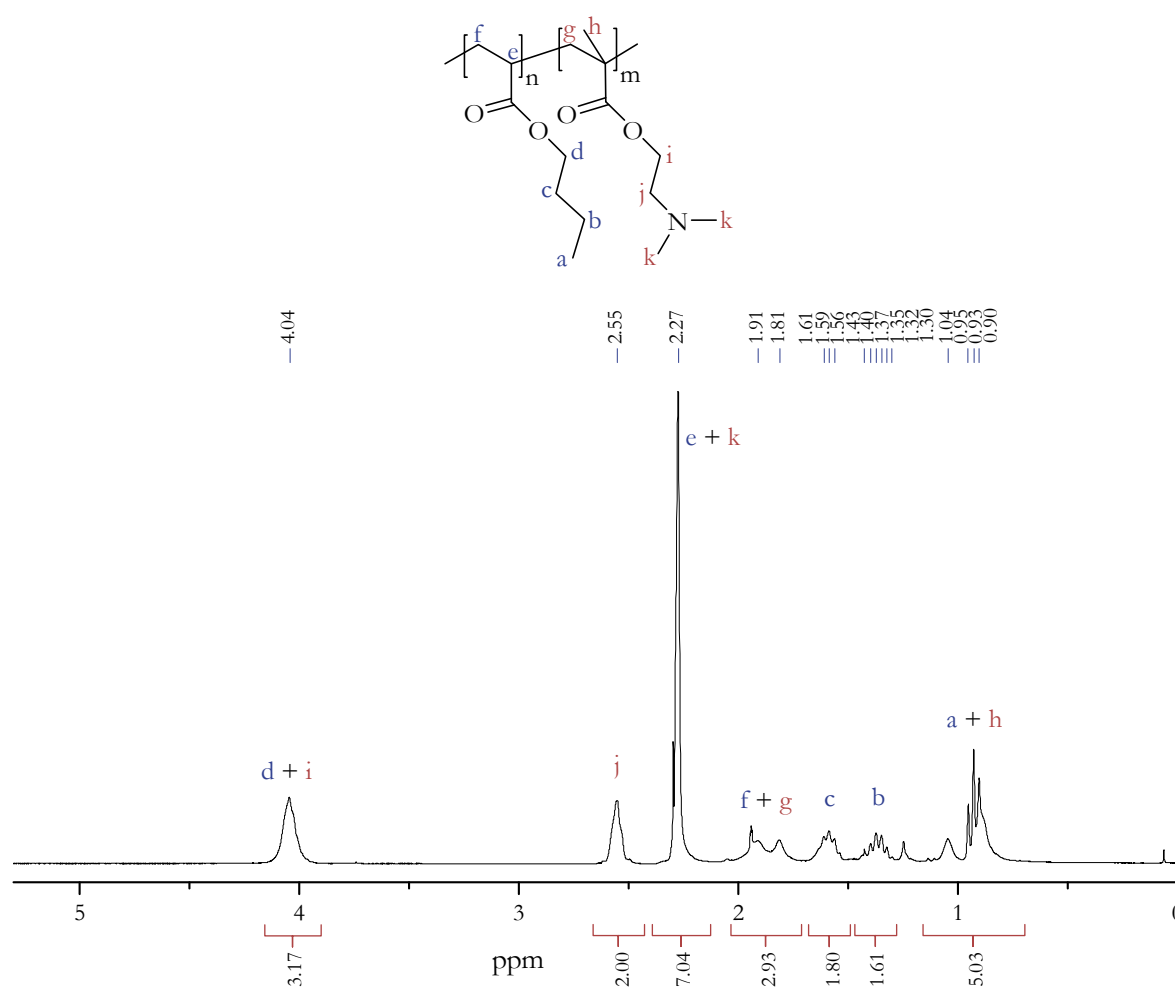


Abbildung 27. Bestimmung des Blockverhältnisses in PBA-*b*-PDMAEMA über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie; Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen.

### Bestimmung des Quarternierungsgrades von DMAEMA-haltigen Polymeren

Die Berechnung des Quarternierungsgrades ist aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 28 exemplarisch für ein PDMAEMA Homopolymer dargestellt. Sie wurde analog auch für das Blockcopolymer durchgeführt (die Peaks des PBA-Blockes überlappen nicht mit den Peaks, die zur Berechnung verwendet werden).

Der Quarternierungsgrad von mit Oktylbromid quarterniertem PDMAEMA wurde über die Fläche des Peaks der entstehenden  $\text{CH}_2$ -Gruppe benachbart zum quarternierten Stickstoff (in Abbildung 28 als F/G bezeichnet, 4.53 ppm) im Verhältnis zur  $\text{CH}_2$ -Gruppe direkt am verbleibenden tertiären Stickstoff (in Abbildung 28 als b bezeichnet, 2.55 ppm) berechnet. Wurde diese Verbindung zusätzlich auch noch mit Methyljodid quarterniert, so konnte über das Verschwinden des Peaks der  $\text{CH}_2$ -Gruppe am nicht quartären Stickstoff (in Abbildung 28 als b bezeichnet, 2.55 ppm) gesehen werden, dass kein tertiärer Stickstoff mehr nachweisbar ist. Somit kann der Quarternierungsgrad indirekt auf 100 % bestimmt werden.

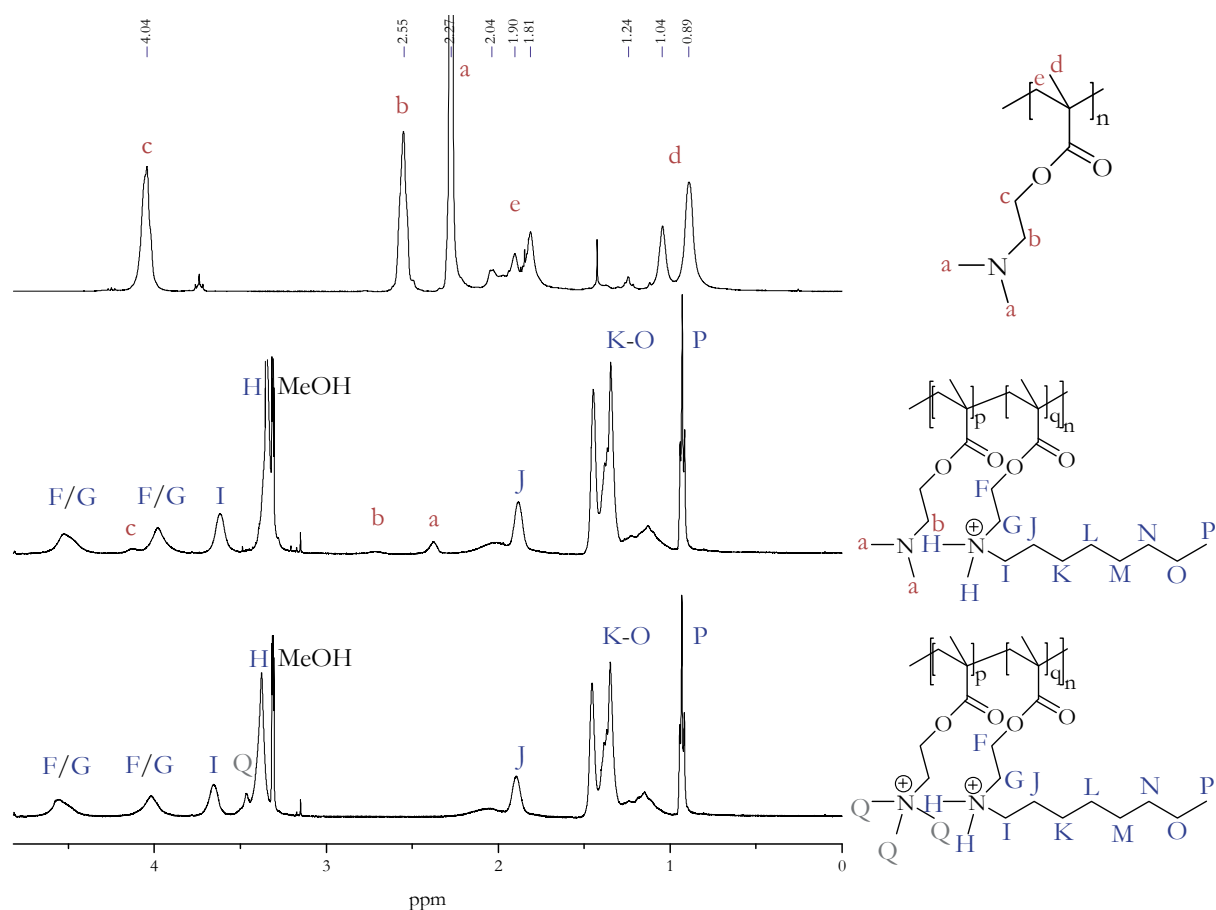


Abbildung 28. Bestimmung des Quarternierungsgrades in PBA-*b*-PDMAEMA<sub>q</sub> durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie; Spektrum von PDMAEMA (oben) in  $\text{CDCl}_3$ , PoDMAEMA (mittig) und PqDMAEMA (unten) in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Der Quarternierungsgrad der rein methylierten Polymere (PmDMAEMA Homo- oder Blockcopolymer) wurde über Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums in  $\text{D}_2\text{O}$  bestimmt. Er kann nur indirekt über das Fehlen eines Peaks der  $\text{CH}_2$ -Gruppe am tertiären Stickstoff bei 2.6 ppm nachgewiesen werden.

#### 4.3.1.3 Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarot-Spektroskopie (ATR-IR-Spektroskopie)

Zur zusätzlichen Charakterisierung der synthetisierten Polymere wurden IR-Spektren über die Technik der abgeschwächten Totalreflexion aufgenommen (attenuated total reflectance, ATR). Durch die charakteristischen Banden konnte somit zusätzlich zur Aussage der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie eine Abschätzung der Reinitiiierbarkeit von Makroinitiatoren erhalten werden. Für eine nähere Erläuterung und das verwendete Gerät siehe 4.3.2.2.

#### 4.3.1.4 Gaschromatographie-Messungen (GC, Umsatzbestimmung von BA)

Die Umsatzbestimmung von BA während der ATRP wurde mittels Gaschromatographie in Anlehnung an die Literaturstelle<sup>[120]</sup> verfolgt.

Zu der Reaktionslösung wurde zu Beginn Dodecan als interner Standard zugesetzt, der nicht an der Reaktion teilnimmt und auch nicht verdampft (Siedepunkt: 215-217 °C). Direkt zu Beginn ( $t = 0$ ) und zu bestimmten Zeitpunkten ( $t$ ) wurden aus der Reaktionslösung im Argongegenstrom Proben gezogen. Davon wurden jeweils 200  $\mu\text{L}$  mit 500  $\mu\text{L}$  THF (p. a.) gequentscht für die GC-Messungen (der Rest wurde mit 3 mL THF (technisch) gequentscht, gesäult und anschließend über GPC vermessen). Die GC-Messungen wurden direkt mit der ungefilterten, noch den Kupferkomplex enthaltenen Lösung jeweils dreimal durchgeführt. Dazu wurden 0.2  $\mu\text{L}$  mittels GC-Spritze in den auf 250 °C geheizten Injektor des Shimadzu GC-2010 gegeben. Eine Methylsilikon Kapillarsäule (Länge: 12 m, Innendurchmesser: 0.2 mm, Filmdicke: 0.2  $\mu\text{m}$ ) wurde als stationäre Phase und Wasserstoff als mobile Phase verwendet. Das folgende Temperaturprogramm wurde gefahren: 30 s bei 80 °C, dann Aufheizen bis 180 °C mit einer Heizrate von 40 °C/min. Die einzelnen Komponenten wurden mit einem Flammenionisationsdetektor bei 250 °C vermessen. In Abbildung 29 ist ein Beispielchromatogramm in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit dargestellt.

Der Umsatz wurde mit Hilfe der so erhaltenen Integrale wie folgt berechnet.

$$\text{Umsatz} = \left( 1 - \frac{\left( \frac{A_{\text{Monomer}}}{A_{\text{Dodecan}}} \right)_t}{\left( \frac{A_{\text{Monomer}}}{A_{\text{Dodecan}}} \right)_{t=0}} \right) \cdot 100 \quad \text{Gleichung 6}$$

$\text{Umsatz}$	Umsatz von BA bei der ATRP in %
$A_{\text{Monomer}}$	Integral des Monomersignals (bei ca. 1.27 min)
$A_{\text{Dodecan}}$	Integral des Dodecansignal als interner Standard (bei ca. 2.40 min)
$t$	Polymerisationszeit der gezogenen Probe

Für den jeweiligen Umsatz wurde eine Standardabweichung berechnet, da für jede Probe mindestens drei Messungen durchgeführt wurden. Daraus ergibt sich der obere, in den Diagrammen im Ergebnisteil dargestellte Fehlerbalken zu höheren Umsätzen hin. Zusätzlich wurde ein Blindversuch durchgeführt, um die reine Verdampfung des Monomers während der Polymerisation zu detektieren. Dazu wurde eine Reaktionslösung ebenso vermessen wie oben beschrieben, allerdings erfolgte keine Zugabe eines Initiators. Daraus wurde ein scheinbarer Umsatz durch die Verdampfung des Monomers nach Gleichung 6 berechnet. Da dieser Fehler größer ist als der der Standardabweichung, wird er in den Diagrammen im Ergebnisteil als unterer Fehlerbalken, zu niedrigeren Umsätzen hin, berücksichtigt.

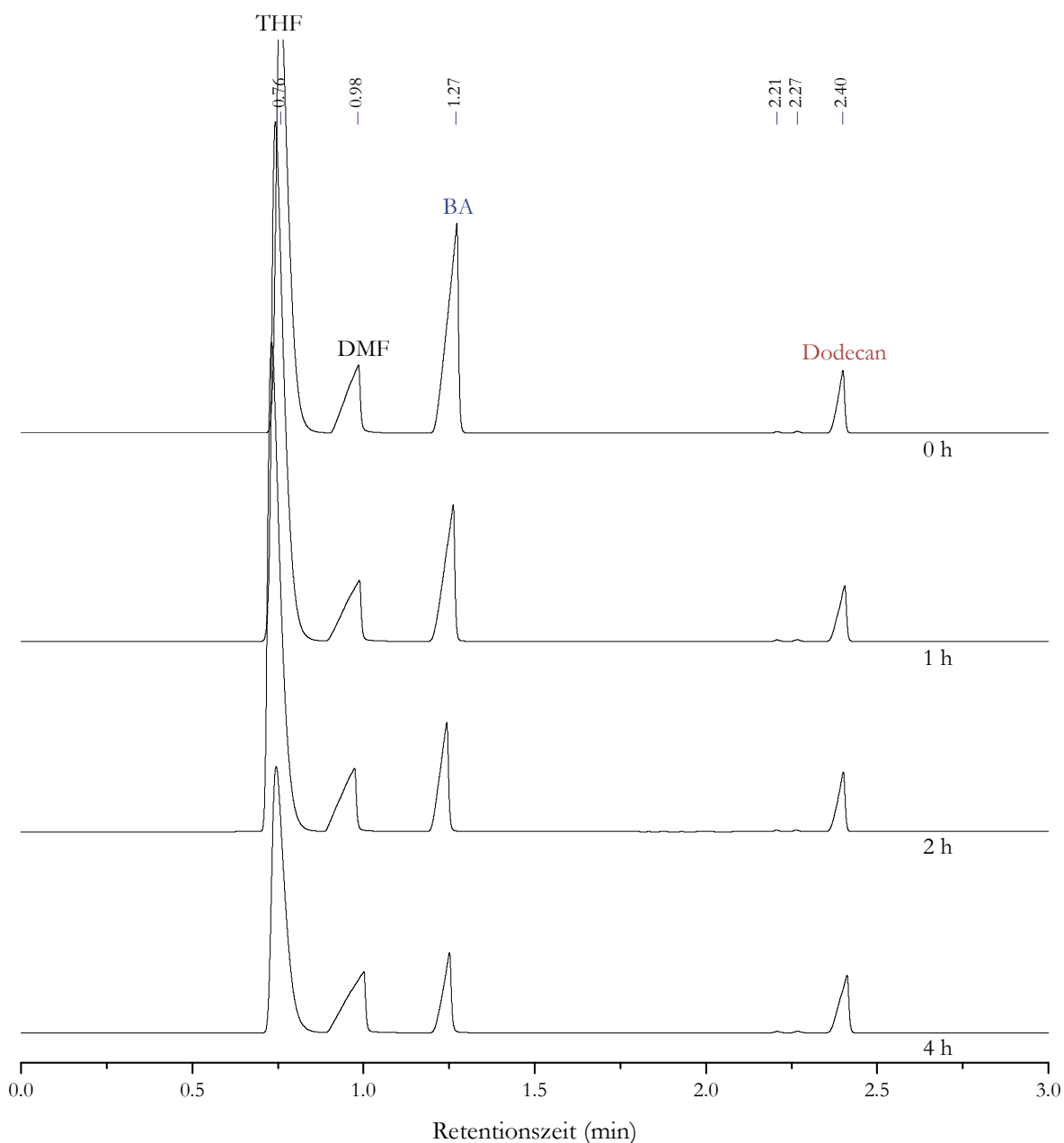


Abbildung 29. Umsatzbestimmung von BA während der ATRP über Gaschromatographie – Beispielchromatogramme nach 0 h, 1 h, 2 h und 4 h Polymerisationszeit.

#### 4.3.1.5 Elementaranalyse (EA)

Mittels Elementaranalyse wurde der Anteil an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in dem jeweiligen Molekül bestimmt. Dazu wurde die Probe mit einem Zuschlag von  $V_2O_5$  mit Sauerstoff verbrannt und die entstandenen Gase in einem EURO\_EA der Firma EUROVector vermessen.

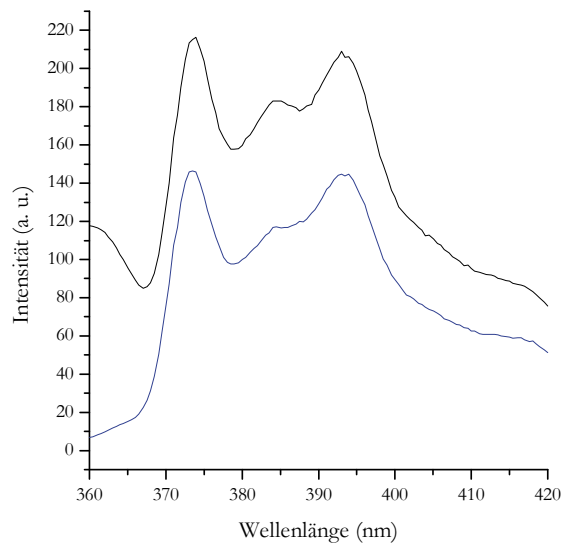
Die Bestimmung von Chlor, Brom und Iod erfolgte potentiometrisch über das Gerät 716 DMS Titrino der Firma Metrohm.

#### 4.3.1.6 Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration (CMC)

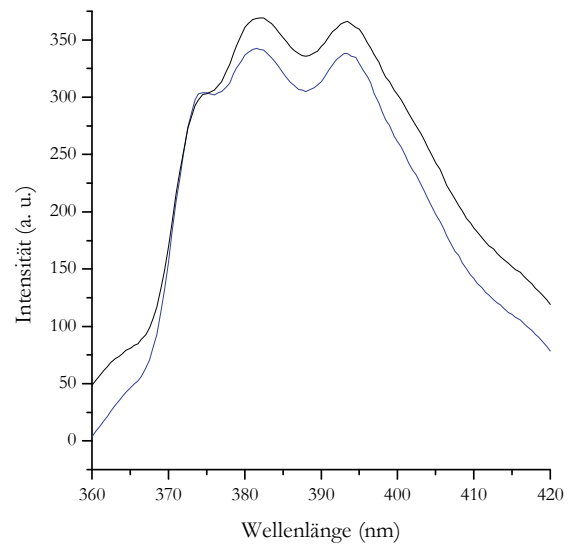
Die in dieser Arbeit verwendete Bestimmungsmethode der kritischen Mizellkonzentration (critical micelle concentration, CMC) beruht auf dem Phänomen, dass Pyren in Abhängigkeit von der Hydrophilie seiner Umgebung unterschiedliche Bandenintensitäten im Fluoreszenzspektrum aufweist.<sup>[121]</sup> Amphiphile Polymere weisen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration in einem selektiven Lösungsmittel unterschiedliche Assoziationseigenschaften auf. Löst man solch ein Polymer in Wasser, so liegen bei niedriger Polymerkonzentrationen Unimere vor, das heißt, dass die einzelnen Polymerketten einzeln gelöst sind. Fügt man dieser Lösung Pyren hinzu, so befinden sich diese Moleküle somit größtenteils in der hydrophilen Umgebung des Wassers. Mit Erhöhung der Polymerkonzentration formen die Polymere ab der kritischen Mizellkonzentration größere Strukturen. Diese Assoziate sind in Wasser so aufgebaut, dass der schlechter lösliche hydrophobe Teil des Polymers sich zu einem lösungsmittelarmen Kern zusammenlagert, während der gut lösliche Teil des Polymers den Kern durch eine hydratisierte Hülle zum Lösungsmittel hin abschirmt. Bei der Bildung solcher Mizellen wird der hydrophobe Kohlenwasserstoff Pyren bevorzugt in den inneren lösungsmittelarmen, hydrophoben Kern hineindiffundieren. Dadurch ändert sich die Umgebung des Pyrens von hydrophil zu hydrophob. Diese Änderung kann durch die oben beschriebene Sensitivität des Pyren-Fluoreszenzspektrums nachgewiesen werden, indem man die Bandenintensitäten bei 384 nm und 374 nm ins Verhältnis setzt (siehe Abbildung 30). Somit kann die Konzentration einer Polymerlösung, bei der Mizellen vorliegen, indirekt über die bevorzugte Umgebung des Pyrens bestimmt werden.

Die Durchführung erfolgte nach der Literatur.<sup>[122]</sup> Es wurde eine Pyren-Stammlösung von 0.2 µmol/L in EtOH (p. a.) und eine Polymer-Stammlösung (meist mit 5 g/L) in Wasser, 25 Vol.-% wässriger DMAc oder 25 Vol.-% DMAc mit einer entsprechend konzentrierten Salzlösung (0.5 mol/L oder 0.025 mol/L) angesetzt. Die Polymerlösung wurde in einer Konzentrationsreihe bis 0.001 g/L verdünnt, wobei die Konzentration an Pyren in dieser Lösung immer 1 µmol/L betrug. Die Polymerlösungen wurden für 2 h im Dunkeln äquilibriert. Anschließend wurden die Lösungen in einem Fluoreszenzspektrometer der Firma Varian (Cary Eclipse) bei einer Anregungswellenlänge von 343 nm und einer Emissionswellenlänge von 360-420 nm vermessen. Die Anregungs- bzw. Emissionsspaltbreite wurde auf 5 nm gesetzt. Als Referenz wurde das entsprechende Lösungsmittel(gemisch) verwendet.

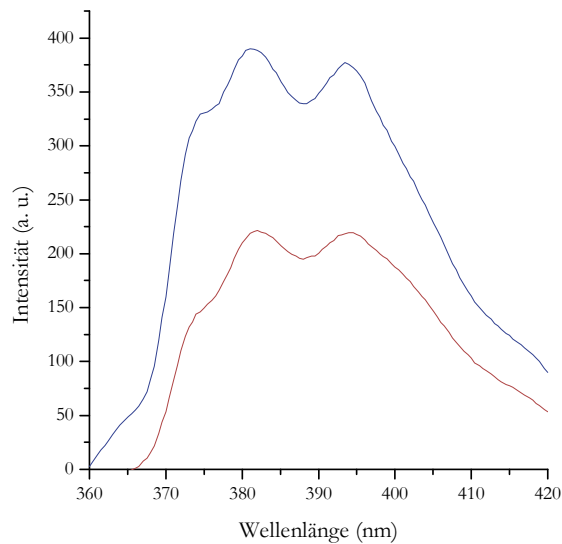
Da in dieser Arbeit zur Funktionalisierung von Oberflächen mit den synthetisierten Polymeren auch Lösungsmittelgemische (unter Zugabe von Salz) verwendet wurden, wurde die CMC auch in diesen bestimmt. Dabei kam es durch das verwendete DMAc zu einer Überlagerung der Pyren-Bande bei 384 nm (vergleiche Abbildung 30 (a) Wasser und (b) 25 % DMAc). Dennoch konnte eine Änderung der Bandenintensität in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration beobachtet werden, wie an den Spektren unterschiedlicher Konzentration in Abbildung 30 zu sehen ist. Daher wurde die oben beschriebene Methode auch für die Lösungsmittelgemische angewendet.



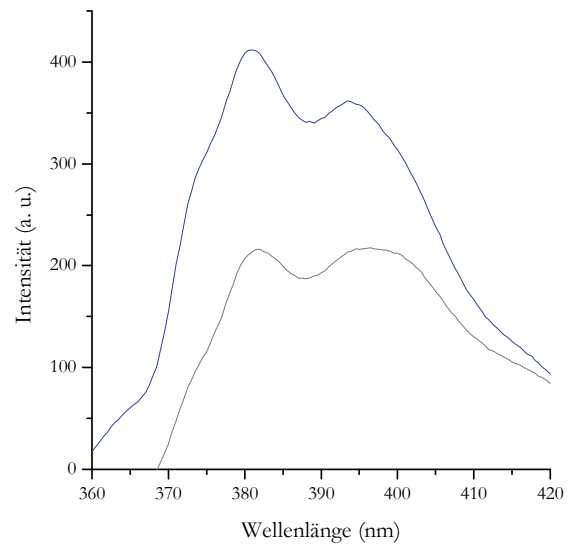
(a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm in H<sub>2</sub>O



(b) #4 PBA-*b*-PNIPAAm in 25 % DMAc



(c) #12 PBA-*b*-PmDMAEMA in  
25 % DMAc + 0.5 mol/L NaCl



(d) #15 PBA-*b*-PmDMAEMA in  
25 % DMAc + 0.025 mol/L NaCl

Abbildung 30. Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit von dem verwendeten Lösungsmittel(gemisch) zur Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration: — 0.001 g/L; — 0.5 g/L; — 1.75 g/L; — 1.25 g/L.

Die CMC wurde bestimmt als der Schnittpunkt der Geraden, die durch die Intensitätsverhältnisse der Pyrenbanden erhalten werden, wenn Unimeren vorliegen und wenn sich Mizellen bilden (siehe Abbildung 31).

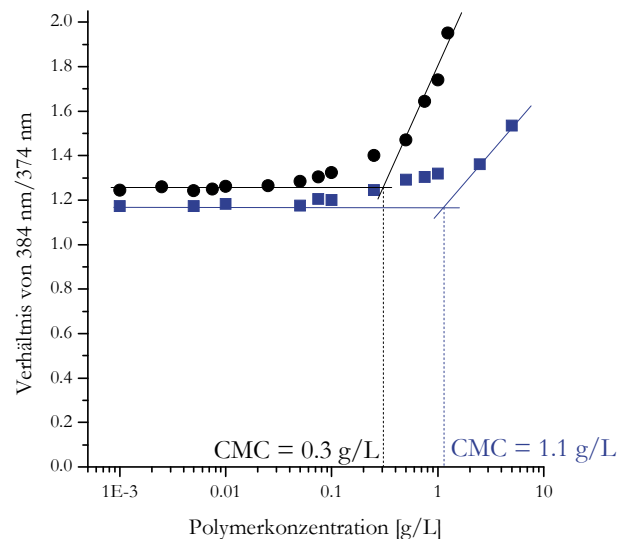
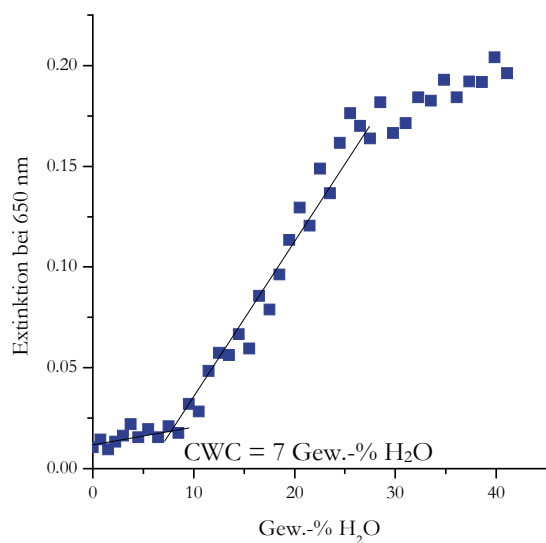


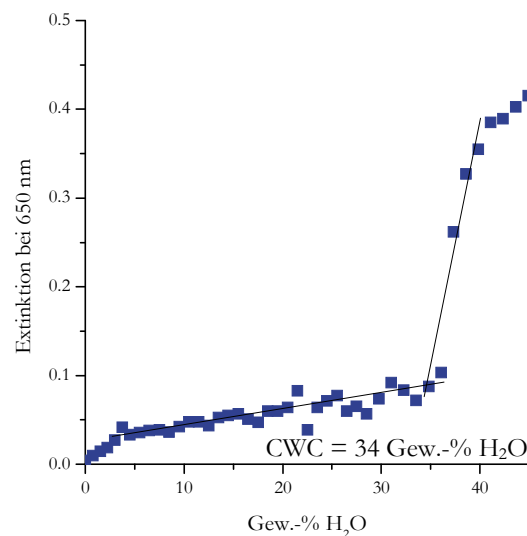
Abbildung 31. Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration – Beispielauftragung für #15 PBA-*b*-PDMAEMA in: ■ 25 % DMAc; ● 25 % DMAc + 0,025 mol/L NaCl.

#### 4.3.1.7 Bestimmung der kritischen Wasserkonzentration (CWC)

Die kritische Wasserkonzentration (critical water concentration, CWC) ist definiert als die Konzentration an Wasser in einem Gemisch mit einem organischen Lösungsmittel, bei der ein amphiphiles Polymer Aggregate formt. Sie wurde bestimmt in Anlehnung an die Literaturstelle<sup>[123]</sup>. Dazu wurden die Polymere in EtOH (p. a.) oder DMAc (p. a.) zu 1 Gew.-% über Nacht gelöst. Anschließend wurde zu diesen Lösungen immer 1 Gew.-% Milli-Q-Wasser gegeben, die Lösung für 20 min bei Raumtemperatur äquilibriert und ihre Trübung gemessen. Hierfür wurde ein UV/Vis-Spektrometer der Firma Varian (Cary 50 Probe) bei einer Wellenlänge von 650 nm verwendet. Als Referenz wurde EtOH oder DMAc verwendet.



(a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm aus 1 Gew.-% EtOH



(b) #4 PBA-*b*-PNIPAAm aus 1 Gew.-% DMAc

Abbildung 32. Bestimmung der kritischen Wasserkonzentration – Beispielauftragung für #4 PBA-*b*-PNIPAAm aus 1 Gew.-% (a) EtOH und (b) DMAc.

Die CWC wurde bestimmt als der Schnittpunkt der Geraden, die erhalten werden, wenn keine Aggregate in der Lösung vorliegen und wenn sich Aggregate durch die Wasserzugabe bilden (siehe Abbildung 32). Dabei wurde der Verdünnungseffekt durch die Wasserzugabe für die Gesamtkonzentration vernachlässigt.

#### 4.3.1.8 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Messtechnik der dynamischen Lichtstreuung ermöglicht es, den hydrodynamischen Durchmesser von Partikeln und auch von Mizellen zu bestimmen. Dazu werden diese Teilchen oder Assoziate mit einem Laser beleuchtet und das gestreute Licht unter einem konstanten Winkel betrachtet (siehe Abbildung 33). Durch konstruktive und destruktive Interferenz des gestreuten Lichtes entsteht dadurch ein aperiodisches Helligkeitsmuster.<sup>[53]</sup>

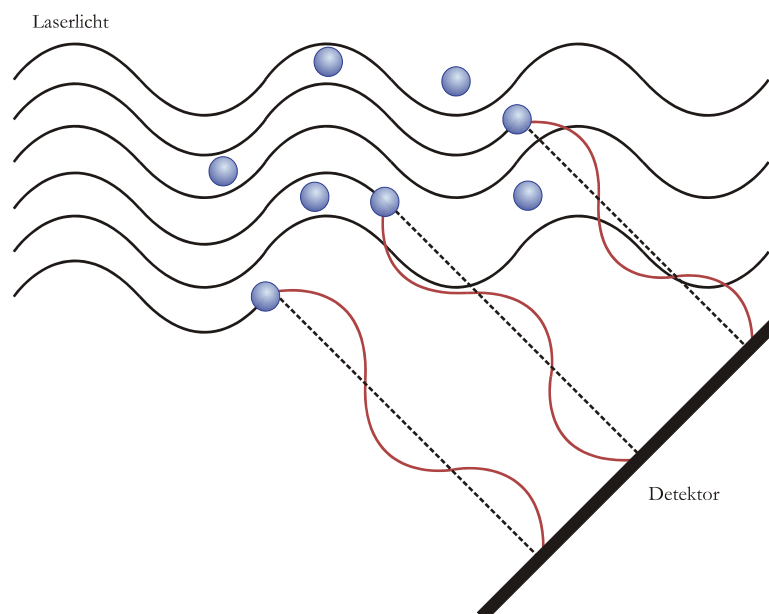


Abbildung 33. Lichtstreuung an Partikeln in Lösung zur Erklärung der Messmethode der dynamischen Lichtstreuung.<sup>[124]</sup>

Da die Partikel und Agglomerate sich in ständiger brown'scher Molekularbewegung befinden, ändert sich der Abstand der betrachteten Streuzentren ständig. Zusätzlich bewegen sich kleine Moleküle oder Aggregate schneller als große, wodurch eine Fluktuation der Streulichtintensität zu beobachten ist. Verbindet man diese Fluktuationen zu einer Intensitätskorrelationsfunktion, so besitzt diese immer einen exponentiellen Abfall, der umso stärker ausgeprägt ist, je schneller ein Teilchen diffundiert. Daher ist über diese Funktion die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten möglich. Mit dessen Hilfe kann über die Stokes-Einstein-Formel (siehe Gleichung 7) der hydrodynamische Radius bestimmt werden.<sup>[114]</sup>

$$R_H = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

Gleichung 7

$R_H$	hydrodynamischer Radius
$k$	Boltzmannkonstante
$T$	Temperatur
$\eta$	dynamische Viskosität des Lösungsmittels
$D$	Diffusionskoeffizient



Die sinnvolle Anwendung dieser Formel setzt jedoch voraus, dass gleich große Partikel oder Assoziate vorliegen. Andernfalls würde der Diffusionskoeffizient stark fehlerbehaftet sein. Diese Einheitlichkeit wird vom Gerät als PDI-Wert ausgegeben. In dieser Arbeit wurden nur Werte für hydrodynamische Radien verwendet, die einen  $\text{PDI} < 0.36$  besaßen.

### Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers von Mizellen

Die Messung des Durchmessers von Mizellen wurde mit einem Zetasizer Nano-ZS ZEN 3600 von Malvern Instruments durchgeführt. Dieses Gerät arbeitet bei einem Streuwinkel von  $173^\circ$  und einer Laserwellenlänge von 633 nm. Alle in dieser Arbeit angegebenen Durchmesser entsprechen der numerisch gewichteten Verteilung bei Raumtemperatur.

Für die Vermessung der Mizellgröße in 25 % DMAc (mit unterschiedlich konzentrierten Salzlösungen) wurden der Brechungsindex der Lösung, die Dichte mittels Pyknometer und die dynamische Viskosität mittels Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6. Experimentell bestimmte Größen zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers von Mizellen mittels DLS.

Lösung	Brechungsindex	Dichte (g/mL)	dynamische Viskosität (kg/(ms))
25 % DMAc	1.3634	0.998	$1.823 \cdot 10^{-3}$
15 % DMAc + 0.025 M NaCl	1.3644	0.999	$1.813 \cdot 10^{-3}$
25 % DMAc + 0.5 M NaCl	1.3675	1.013	$1.909 \cdot 10^{-3}$

### Bestimmung der LCST von NIPAAm-haltigen Polymeren

Für die Bestimmung der Schaltbarkeit von NIPAAm-haltigen Polymeren wurde das Polymer zunächst mit 1 Gew.-% in DMAc gelöst und dieses gegen Milli-Q-Wasser mit einer ZelluTransV regenerierten Cellulose Membrane (MWCO: 1000 g/mol, Carl Roth) ausgetauscht. Die erhaltene opake Lösung wurde unmittelbar vor der Messung mit einem  $0.2 \mu\text{m}$  Celluloseacetat-Spritzenfilter (Nalgene) gefiltert, um eventuell nicht gelöste Anteile und auch Staub aus der Lösung zu entfernen. Die DLS-Messung erfolgte mit einem Zetasizer 3000 Hs von Malvern Instruments mit einem Streuwinkel von  $90^\circ$  und einer Laserwellenlänge von 633 nm. Die Messungen wurden in  $1^\circ\text{C}$ -Schritten nach 5 minütiger Äquilibration durchgeführt.

## 4.3.2 Oberflächencharakterisierungsmethoden

### 4.3.2.1 Kontaktwinkelmessungen

Bringt man einen Flüssigkeitstropfen auf eine Oberfläche, so hängt die Form, die er einnimmt, von der Wechselwirkung zwischen dieser Oberfläche und der Flüssigkeit ab. Auf Grund dieser Form des Tropfens können einfach und schnell Aussagen über die Eigenschaften der Oberfläche getroffen werden. Ein Maß für diese Form ist der Kontaktwinkel, der den niedrigsten Energiezustand im Gleichgewicht zwischen den drei Phasengrenzen der Oberfläche, der Flüssigkeit und des Dampfes darstellt. Dieser kann

zwischen einer an die Konturen des Topfens angelegten Tangente, die durch den Dreiphasenpunkt verläuft, und der Oberfläche gemessen werden (siehe Abbildung 34). Mit seiner Hilfe können die Homogenität der Oberfläche untersucht und bei der standardmäßigen Verwendung von Wasser als Flüssigkeit auch Aussagen über die Hydrophilie getroffen werden.<sup>[125]</sup>

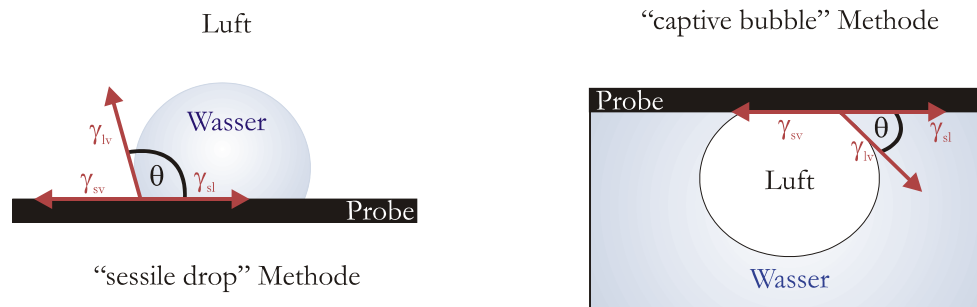


Abbildung 34. Definition des Kontaktwinkels und seine Vermessung mittels „sessile drop“ und „captive bubble“ Methode am Beispiel von Wasser als Flüssigkeit mit  $\gamma$  als Grenzflächenenergie zwischen den jeweiligen Phasen fest (s), flüssig (l) und dampfförmig (v).<sup>[53]</sup>

Die Messung des Kontaktwinkels kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen, wie in Abbildung 34 dargestellt. In beiden Fällen wird der Wert des Kontaktwinkels als der Winkel, der durch den Dreiphasenpunkt verlaufenden Tangente und der Oberfläche durch die Flüssigkeit hindurch vermessen.

Alle Kontaktwinkelmessungen erfolgten mit dem System OCA 25 Plus von Dataphysics GmbH (Filderstadt, Deutschland). Die Auswertung erfolgte mit der Software SCA20 Version 2.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Werte stellen Mittelwerte von mindestens drei Messungen auf mindestens drei unabhängig von einander präparierten Proben mit Standardabweichung dar.

### „Sessile drop“ Methode

Mit der „sessile drop“ Methode wurden statische und dynamische Kontaktwinkel bei Raumtemperatur aufgenommen. Dazu wurde mittels einer 0.5 mL Spritze (Hamilton) mit einer geraden Nadel (innerer Durchmesser: 0.26 mm) ein Milli-Q-Wasser-Tropfen mit einem Volumen von 5  $\mu\text{L}$  auf die Oberfläche gesetzt und der statische Kontaktwinkel wurde gemessen (sinkt der Tropfen dabei ein, so wurde der Kontaktwinkel immer exakt nach 1 min gemessen). Die Spitze der Spritzennadel wurde in dem Wassertropfen platziert und anschließend der Vorrückwinkel und der Rückzugswinkel gemessen, indem das Wasservolumen des Tropfens mit einer Geschwindigkeit von 0.5  $\mu\text{L/S}$  vergrößert bzw. verkleinert wurde.

Daraus wurde die Kontaktwinkelhysterese, wie in Gleichung 8 beschrieben, berechnet.

$$\Delta CA = CA_{\text{vor}} - CA_{\text{rück}}$$

Gleichung 8

$\Delta CA$	Kontaktwinkelhysterese
$CA_{\text{vor}}$	Vorrückwinkel
$CA_{\text{rück}}$	Rückzugswinkel

### „Captive bubble“ Methode

Mit der „captive bubble“ Methode wurden nur statische Kontaktwinkel aufgenommen. Dazu wurde mittels einer 0.5 mL Spritze (Hamilton) mit einer gebogenen Nadel (innerer Durchmesser: 0.26 mm) eine Luftblase auf die umgedrehte Probe in Milli-Q-Wasser gesetzt. Alle Proben wurden für 1 min äquilibriert und erst dann erfolgte die Messung des Kontaktwinkels.

Für die temperaturabhängigen Kontaktwinkelmessungen wurden zunächst Messungen bei Raumtemperatur ( $20.0 \pm 1.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) durchgeführt. Anschließend wurde das Milli-Q-Wasser auf  $40.0 \pm 1.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (für die funktionalisierten Schichten über Adsorption/Entrapment) oder  $43.0 \pm 1.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (für die oberflächensegregierten Schichten über sequentielle Lösungsmittelverdampfung) geheizt. Zusätzlich zur 1 minütigen Äquilibration wurden die Kontaktwinkel der NIPAAm-haltigen oberflächensegregierten Schichten über sequentielle Lösungsmittelverdampfung für beide Temperaturen exakt nach 1 min, nachdem die Luftblase auf die Oberfläche abgesetzt wurde, gemessen.

#### 4.3.2.2 ATR-IR-Spektroskopie (Bestimmung der Oberflächenanreicherung des Additives in den Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung)

Molekülschwingungen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Diese Tatsache kann zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen genutzt werden, da viele funktionelle Gruppen charakteristische Schwingungen zeigen. Wegen ihrer weitestgehenden Lokalisierung auf diese funktionelle Gruppe, können diese mit Hilfe ihrer charakteristischen Absorptionsbande identifiziert werden. Vor allem im Bereich der Polymerspektroskopie wird die Methode der abgeschwächten Totalreflektion (attenuated total reflectance, ATR) verwendet. Bei dieser Methode wird ein Prisma in möglichst engen Kontakt mit der zu analysierenden Probe gebracht. Dabei muss der Brechungsindex des Prismas  $n_K$  größer sein als der der Probe  $n_p$ . Durch das Einbringen eines IR-Strahls in einem Winkel  $\theta_E$ , der Totalreflektion ermöglicht, wird der Hauptteil des Strahles totalreflektiert, jedoch dringt auch ein Teil der elektromagnetischen Energie in die aufgebrachte Probe ein. Diese evaneszente Welle pflanzt sich fort, bis sie an der Grenzfläche wieder austritt und erneut das Prisma durchdringt.<sup>[126]</sup> Der gesamte Strahlenverlauf des totalreflektierten Lichtes ist in Abbildung 35 gezeigt.

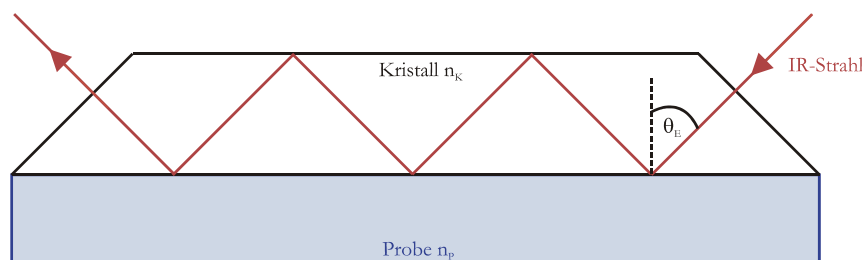


Abbildung 35. Strahlenverlauf des IR-Strahls bei Verwendung der ATR-Methode; Erläuterungen siehe Text.<sup>[126]</sup>

Enthält die Probe nun eine Substanz, die IR-Strahlung absorbieren kann, so wird die evaneszente Welle um die absorbierten Wellenlängen schwächer und es kann ein IR-Spektrum erhalten werden. Zu beachten ist hierbei jedoch, dass die Energie der Welle mit der Entfernung von der Grenzfläche von Prisma und Probe exponentiell abnimmt. Die Eindringtiefe des Strahles kann nach Gleichung 9 abgeschätzt werden.

$$d_{\text{IR}} = \frac{\lambda}{2\pi n_K \sqrt{\sin^2 \theta_E - \left(\frac{n_P}{n_K}\right)^2}} \quad \text{Gleichung 9}$$

$d_{\text{IR}}$	Eindringtiefe des IR-Strahles
$\lambda$	Wellenlänge
$n_K$	Brechungsindex des Prismas
$\theta_E$	Einfallswinkel des IR-Strahles
$n_P$	Brechungsindex der Probe

Näherungsweise kann somit gesagt werden, dass die ATR-IR-Spektroskopie oberflächenselektiv ist und die obersten Mikrometer einer Polymeroberfläche analysiert.<sup>[127]</sup> Daher ist es möglich, diese Technik wie in dieser Arbeit anzuwenden, um die Anreicherung einer Polymerkomponente an der einen Oberfläche einer Schicht zu detektieren. Zu beachten ist jedoch, dass die Eindringtiefe, wie aus Gleichung 9 ersichtlich, auch von der absorbierten Wellenlänge abhängt. Dadurch resultieren Unterschieden in den relativen Intensität in dem erhaltenen IR-Spektrum. Bei der Quantifizierung ist daher eine Verhältnisangabe von Banden sinnvoll.

Alle IR-Spektren wurden mit dem Gerät 3100 FT-IR Excalibur der Firma Varian mit einem MCT Detektor einem GE Kristall mit einem ATR-Aufsatz Miracle (Pike) bei 60° und Raumtemperatur durchgeführt. In dieser Arbeit wurden zum einen mittels der ATR-IR-Spektroskopie die funktionellen Gruppen der unterschiedlichen Blöcke in Polymerarchitekturen bestimmt. Dabei besitzt diese Methode den Vorteil, dass auch hoch viskose bis gummiartige Polymere vermessen werden können, was bei einer standardmäßigen Transmissionsvermessung mit KBr-Presslingen oft problematisch ist.

Zum anderen wurde die oberflächensensitive Methode der ATR-IR-Spektroskopie auch gezielt eingesetzt, um die Anreicherung der Polymerarchitektur in der Luftseite einer über sequentielle Lösungsmittelverdampfung hergestellten PBMA-Beschichtung zu detektieren. Dabei stellte sich zunächst heraus, dass diese Methode nur für Schichten mit NIPAAm-haltigen Additiven angewendet werden konnte (die charakteristische Ester-Bande der DMAEMAq-haltigen Polymere überlagert sich mit der Ester-Bande des PBMA und kann somit nicht unterschieden werden). Die aus den Petri-Schalen herausgelösten Schichten mit NIPAAm-haltigen Polymerarchitekturen wurden von der Glas- und der Luftseite vermessen. Anschließend wurde das Verhältnis der charakteristischen Amidbande des PNIPAAms bei 1542 cm<sup>-1</sup> und der Esterbande des PB(M)As bei 1723 cm<sup>-1</sup> gebildet (siehe Abbildung 36). Dieser Wert wurde korrigiert um das Verhältnis, das reines PBMA bei diesen Wellenzahlen aufweist.

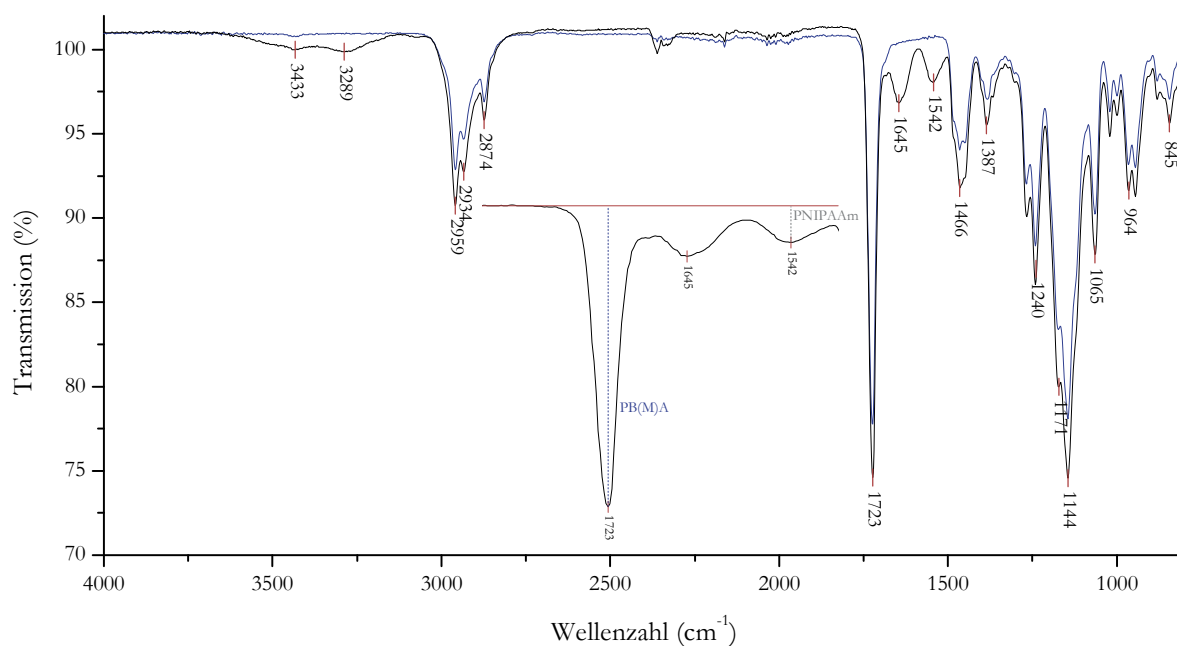


Abbildung 36. Charakteristische IR-Banden zur Bestimmung der Anreicherung einer NIPAAm-haltigen Polymerarchitektur an der Luftseite einer durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung hergestellte PBMA-Schicht mittels ATR-IR-Spektroskopie: — Glasseite; - - Luftseite.

#### 4.3.2.3 Quantitative Bestimmung von Ammoniumgruppen

Die quaternären Stickstoffgruppen in den unterschiedlichen Beschichtungen, die für Wasser zugänglich sind, wurden kolorimetrisch bestimmt durch Komplexierung eines Fluoreszenzfarbstoffes und anschließender UV/Vis-Messung, wie in der Literatur<sup>[39]</sup> beschrieben.

Um die positiv geladenen Ammoniumgruppen auf den PSf-Schichten, die über den Adsorption/Entrapment Ansatz funktionalisiert wurden, nachzuweisen, wurden Objektträgerplättchen (24 x 24 mm<sup>2</sup>) mit PSf gescincoatet und anschließend funktionalisiert (siehe 4.2.1). Die oberflächensegregierten Schichten über sequentielle Lösungsmittelverdampfung wurden aus den Petri-Schalen gelöst und auf einen Durchmesser von 14 mm ausgestochen.

Die Oberflächen wurden für 10 min in eine 1 Gew.-%ige Lösung von Natriumfluoreszein in Milli-Q-Wasser gegeben. Anschließend wurden sie dreimal mit Milli-Q-Wasser gespült, um den nur adsorbierten Farbstoff abzuwaschen. Abschließend wurde der elektrostatisch an die Oberfläche gebundene Farbstoff für 20 min in 5 mL einer 0.1 Gew.-%igen Hexadecyltrimethylammoniumchlorid in Milli-Q-Wasser desorbiert. Zu dieser Lösung wurden 10 Vol.-% eines wässrigen Phosphatpuffers mit pH = 8 gegeben. Die wässrige Lösung wurde bei einer Wellenlänge von 501 nm mit dem UV/Vis-Spektrometer Cary 50 Probe der Firma Varian bei Raumtemperatur vermessen.

Parallel zu jeder Probenvermessung wurde eine Kalibrationsreihe mit Natriumfluoreszein aufgenommen. Dabei ergaben sich jeweils Extinktionskoeffizienten um ca. 44 mM<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>.

#### 4.3.2.4 Zetapotentialmessungen

Wird eine Oberfläche mit einem Elektrolyten überschichtet, so bildet sich an der Grenzfläche zwischen Lösung und Oberfläche eine dünne Schicht von Lösungsmittelmolekülen und gelösten Ionen, die an der Oberfläche ruhen. Man unterteilt diese Schicht an der Grenzfläche in folgende Bereiche (siehe Abbildung 37).<sup>[125]</sup> In der starren Stern-Schicht wechselwirken die Ionen sehr stark mit der Oberfläche, so dass sie fest gebunden und somit unbeweglich sind. Im Gegensatz dazu gibt es in der diffusen Gouy-Chapman-Schicht zwar eine bevorzugte Orientierung der Ionen, die allerdings keine feste innere Struktur besitzt. Dadurch können die Ionen durch die Überströmung fortbewegt werden.

Die Sternschicht kann nochmals unterteilt werden in eine innere Helmholtzschicht derjenigen Ionen einer Ladung, die direkt an der Oberfläche adsorbiert sind, und in eine äußere Helmholtzschicht mit den solvatisierten entgegengesetzt geladenen Ionen. Durch die Solvathülle der Ionen werden diese in einer bestimmten Entfernung von der inneren Helmholtzschicht gehalten. Man spricht hier insgesamt auch von der elektrochemischen Doppelschicht.

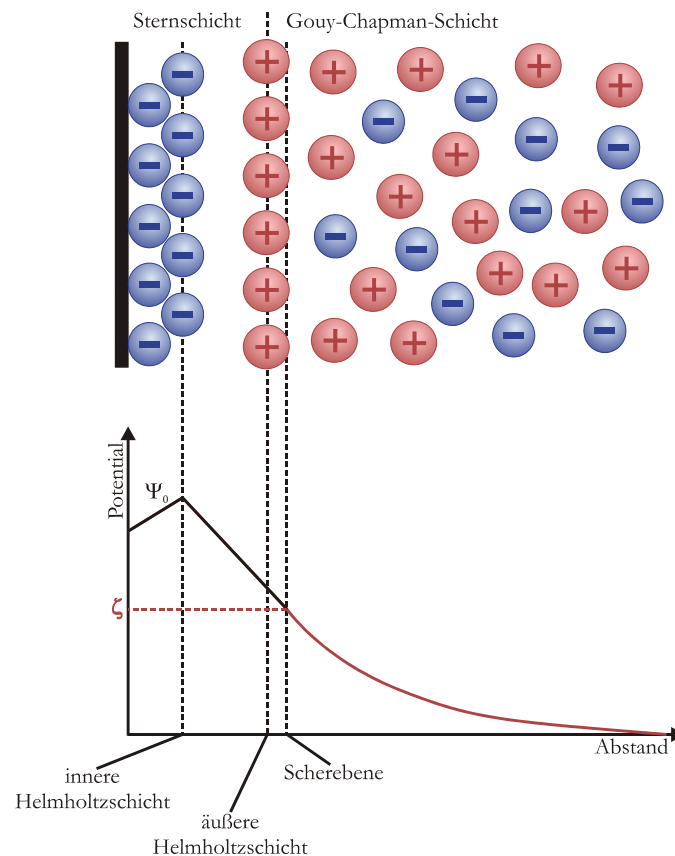


Abbildung 37. Schematische Abbildung der Ladungsverteilung an einer mit Elektrolyten überströmten Oberflächen und die daraus resultierenden Potentialverläufe zur Erklärung des Zetapotentials.<sup>[125]</sup>

Wird eine Oberfläche beispielsweise in einem Kanal durch Druckausübung mit dem Elektrolyten überströmt, so wird durch die Flüssigkeitsbewegung ein Teil der an die Oberfläche adsorbierten Ionen entlang der Scherebene herausgerissen. Dabei ist zu beachten, dass es sich hierbei vorzugsweise um die weniger stark mit der Oberfläche wechselwirkenden Ionen der diffusen Gouy-Chapman-Schicht handelt. Dadurch entsteht ein Strömungsstrom. Durch die Anhäufung der herausgerissenen Ionen an einem Ende

des Kanals wird ein elektrisches Feld generiert, das wiederum bewirkt, dass ein Teil der Ionen entgegen des angelegten Druckes wieder zurück in den Kanal fließt bis ein stationärer Zustand erreicht ist. In diesem Zustand kann an den beiden Enden des Kanals ein Potential  $\Delta E$  gemessen werden. Dieses fällt innerhalb der Gouy-Chapman-Schicht mit steigendem Abstand zu Oberfläche exponentiell auf den nach Konvention auf Null gesetzte Wert der strömenden Lösung ab (siehe Abbildung 37). Das Potential, das direkt an der Scherebene anliegt, wird als das Zetapotential  $\zeta$  definiert.<sup>[125]</sup> Es wird dazu verwendet, die Ladungseigenschaften einer Oberfläche zu beschreiben und somit Materialien zu vergleichen.

Durch Variation des angelegten Druckes, mit dem der Elektrolyt durch die Kapillare gepresst wird, können unterschiedliche Strömungspotentiale hervorgerufen werden. Nimmt man zusätzlich noch an, dass laminare Strömung vorherrscht und dass der Durchmesser der Kapillare groß ist im Vergleich zur Dicke der elektrochemischen Doppelschicht, so kann aus diesen Messwerten nach der vereinfachten Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung das Zetapotential, wie in Gleichung 10 beschrieben, berechnet werden.

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta p} \cdot \frac{\eta \kappa_L}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad \text{Gleichung 10}$$

$\zeta$	Zetapotential
$\Delta E$	Strömungspotential
$\Delta p$	hydrodynamische Druckdifferenz zwischen den Kapillarenden
$\eta$	dynamische Viskosität der Lösung (für 0.001 M KCl: $8.94 \cdot 10^{-4} \text{ kg/(m s)}$ für 25 °C und $6.53 \cdot 10^{-4} \text{ kg/(m s)}$ für 37 °C)
$\kappa_L$	Leitfähigkeit der Lösung
$\varepsilon_r$	Dielektrizitätskonstante der Lösung (für 0.001 M KCl: 78.54 für 25 °C und 73.01 für 37 °C)
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums ( $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J m})$ )

Gleichung 10 gilt dabei jedoch nur exakt für Oberflächen mit einer niedrigen Oberflächenleitfähigkeit. Die Ionenkonzentration in der Stern-Schicht von hoch geladenen Oberflächen (wie beispielsweise die in dieser Arbeit hergestellten Oberflächen mit kationischem PDMAEMAq als biozide Komponente) ist größer als die Ionenkonzentration in der diffusen Gouy-Chapman-Schicht. Ist zusätzlich auch die Elektrolytkonzentration niedrig, wie es bei standardmäßigen Messungen der Fall ist, so ist der elektrische Widerstand des Elektrolyten vergleichbar zu dem der Oberfläche. Dies bedeutet, dass ein Teil der entgegen des angelegten Druckes zurückfließenden Ionen auch über die Oberfläche zurückfließen. Somit wird ein geringeres Strömungspotential gemessen, was dazu führt, dass das resultierende Zetapotential zu klein ist.<sup>[128]</sup> Wird hingegen zur Bestimmung des Zetapotentials direkt der Strömungsstrom gemessen, so kann auf Basis des Ohm'schen Gesetzes unter Kenntnis der Dimensionen des Kanals (Länge und überströmte Fläche) auch für Oberflächen mit einer hohen Oberflächenleitfähigkeit das exakte Zetapotential erhalten werden.

Im Allgemeinen wird in dieser Arbeit das Zetapotential in einer selbstgebauten Zelle aus der Literatur<sup>[128]</sup> durchgeführt. Dazu wurden zwei Objektträgerglasplättchen (50 x 24 mm<sup>2</sup>) entsprechend funktionalisiert/beschichtet und innerhalb der Zelle oberhalb und unterhalb des Spacers platziert. Dabei zeigten die funktionalisierten Schichten bzw. die Luftseiten der oberflächensegregierten Schichten zum Strömungskanal. Das System wurde für mindestens 45 min in einer 0.001 mol/L KCl Lösung äquilibriert.

Dabei wurde der Elektrolyt mit einer steuerbaren Pumpe von Vancouver (Modell 120-00, Serie 1552085, USA) zirkuliert. Der Druck wurde mit einem Druckmessgerät von Setra Systems (Model 280 E, USA) gemessen. Die Strömungspotentiale wurden in einem pH-Bereich von 4-10 bei Temperaturen entweder von  $25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  oder  $37\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  gemessen, indem der Druck in fünf Schritten von 65 kPa auf 100 kPa erhöht wurde. Der pH-Wert wurde dabei durch Zugabe von KOH oder HCl (jeweils 1 mol/L) auf den entsprechenden Wert eingestellt, gemessen über ein pH-Meter von Radiometer (PHM 62 Standard, Dänemark), und die Lösung für mindestens 20 min äquilibriert. Die Leitfähigkeit wurde über das WTW Leitfähigkeitsmessgerät LF 535 und das Strömungspotential über ein Voltmeter von Voltcraft (Deutschland) bestimmt. Die Zetapotentiale wurden über Gleichung 10 berechnet. Zu beachten ist, dass es hier vor allem bei den Beschichtungen mit DMAEMAq-haltigen Polymeren zu starken Fehlern in Bezug auf den Absolutwert des Zetapotentials kommt. Dennoch können Tendenzen mit dieser Methode korrekt eingeschätzt werden.

Zusätzlich zu diesen Messungen wurden einige ausgewählte Messungen mit dem Gerät SurPASS von Anton Paar (Österreich) durchgeführt. Dabei wurden die oberflächensegregierten Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung aus den Petri-Schalen herausgelöst und mit einer Seite (Luft/Glas) mittels Klebeband auf den Stempeln der Überströmungsmesszelle befestigt. Die Messungen wurden mit 0.001 mol/L KCl, einem Zieldruck von 40 kPa und einer Spülzeit von 500 s bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Elektrolyt wurde zunächst mit 1 mol/L KOH-Lösung auf pH 10 gebracht und anschließend wurde der pH-Wert während der Messung mit Mindestdifferenzschritten von 0.25 mit 0.1 mol/L HCl angepasst. Die Messungen wurden mit der Software VisioLab für SurPASS (Version 2.10) durchgeführt. Dabei wurde während dieser Messung der Strömungsstrom direkt gemessen und das Zetapotential über die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung berechnet. Daher wurden mit Hilfe dieser Messungen für die bioziden Oberflächen mit einer hohen Oberflächenleitfähigkeit genaue Zetapotential-Werte erhalten.

#### 4.3.2.5 Lichtmikroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten Bilder wurden mit dem Auflichtmikroskop BX 41 der Firma Olympus aufgenommen.

#### 4.3.2.6 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) können durch Abtastung einer Probenoberflächen, mit der die Messsonde (Cantilever) lokal wechselwirkt, topographische Informationen über eine Oberfläche erhalten werden.

Die AFM-Messungen erfolgten im intermittent tapping mode mit einem Nanscope IIIa controller mit Multi Mode AFM head und E-type Scanner (maximaler xyz Bereich  $12 \times 12 \times 3.6\text{ }\mu\text{m}^3$ , Veeco Instruments) bei Raumbedingungen. Als Cantilever wurde das Model RTESP aus Silikon (Veeco) mit



einer Kraftkonstante von 20-80 N/m und einer Resonanzfrequenz von 250-350 kHz verwendet. Die verwendete Scanfrequenz betrug 2 Hz und die Bildinformationen wurden mit einer Auflösung von 512 x 512 Pixel aufgenommen.

### 4.3.3 Permeabilitätsmessung der funktionalisierten Membranen

Die Funktionalisierung von Membranen über die Methode der Adsorption/Entrapment mit NIPAAm-haltigen Polymeren ändert sowohl die Benetzbarkeit, als auch die Porengrößenverteilung der Ausgangsmembran. Daher wurde zur Ermittlung der Funktionalisierung der Wasserfluss der Membran gemessen und daraus die Permeabilität berechnet. Zusätzlich kann über temperaturabhängige Flussmessungen auch die Funktionalität der Membranen, das heißt, das Vorhandensein von PNIPAAm auf der Membranoberfläche, charakterisiert werden.

Die Messungen des Wasserflusses wurden mit einer Durchflusszelle (Amicon 8010, Millipore GmbH, Schwallbach), die in einem Wasserbad temperiert wurde, durchgeführt (siehe Abbildung 38).

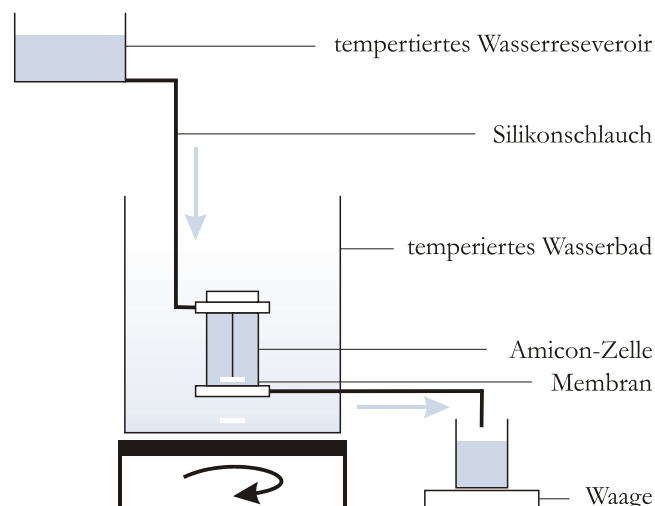


Abbildung 38. Schematischer Aufbau zur Messung von Permeabilitäten.

Die Membranen wurden auf einen Durchmesser von 25 mm ausgestanzt und in diese Zelle mittels Dichtungsring eingespannt (dadurch entstand eine effektive Membranfläche von 3.46 cm<sup>2</sup>). Die Messzelle wurde mit einem 200 mL temperierten Wasserreservoir mittels Silikonschlauch verbunden, wodurch ein hydrostatischer Druck von 2.9 kPa über der Membran aufgebaut wurde. Die Menge an Wasser, das innerhalb von 5 min durch die Membran geflossen ist, wurde gravimetrisch bestimmt. Jede Messung wurde dreimal wiederholt. Zur Prüfung der Funktionalität der Membranen wurden die Messungen bei 23 °C und 45 °C durchgeführt. Die Permeabilität wurde nach Gleichung 11 berechnet.

$$P = \frac{V}{A \cdot t \cdot p}$$

Gleichung 11

$P$	Permeabilität in L/(m <sup>2</sup> h bar)
$V$	Volumen an Wasser, das durch die Membran geflossen ist
$A$	aktive Membranfläche
$t$	Zeit
$p$	angelegter Druck

### 4.3.4 Mikrobiologische Untersuchungen

#### 4.3.4.1 Anzucht der Bakterien

In dieser Arbeit wurden der gram-positive Bakterienstamm *Staphylococcus aureus* ssp. *aureus* ATCC 25923 (*S. aureus*) und die beiden gram-negativen Bakterienstämme *Escherichia coli* ATCC 11775 (*E. coli*) und *Pseudomonas aeruginosa* ATCC10145 (*P. aeruginosa*) verwendet. Dazu wurden die jeweiligen Bakterien als Einzelkolonieausstrich auf CASO-Agar (15 g/L Pepton aus Casein, 5 g/L Pepton aus Sojamehl, 5 g/L NaCl, 15 g/L Agar, autoklaviert für 20 min) bei 37 °C über Nacht bebrütet. Eine Kolonie der jeweiligen Kultur wurde nach McFarland 5 (ca.  $1.5 \cdot 10^9$  Zellen/mL) in PBS (phosphate buffered saline: 8.2 g/L NaCl, 1.2 g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mit 1 mol/L NaOH auf pH = 7 eingestellt und für 20 min autoklaviert) resuspendiert. Mit jeweils 1 mL dieser Zellsuspension wurden 20 mL CASO-Boullion (17 g/L Pepton aus Casein, 3 g/L Pepton aus Sojamehl, 2.5 g/L D(+)-Glucose, 5 g/L NaCl, 2.5 g/L  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , autoklaviert für 20 min) in einem 100 mL sterilem Erlenmeyerkolben inokuliert. Die Kulturen wurden in einem Schüttelwasserbad (GFL 1092) bei 180 rpm bei 37 °C für 18 h inkubiert. Die Zellen wurden für 10 min bei 4 °C und 5 000 g zentrifugiert (Sorvall RC 26 Plus Superspeed Centrifuge), zweimal mit 20 mL PBS gewaschen und anschließend nochmals in 20 mL PBS resuspendiert. Die Zellzahlen dieser Suspensionen wurden mittels Thoma-Zählkammer bestimmt und durch Verdünnen in PBS wurde die gewünschte Zellzahl eingestellt.

#### 4.3.4.2 LIVE/DEAD-Färbung

##### Bestimmung von Zellmembranschädigungen der Bakterien

Die durch sequentielle Lösungsmitteverdampfung beschichteten Petri-Schalen wurden mit 6 mL und die Glasobjektträgerplättchen (24 x 24 mm<sup>2</sup>), die mit funktionalisiertem PSf durch Adsorption/Entrapment beschichtet wurden, wurden mit 1-2 mL einer Zellsuspension von *S. aureus* oder *P. aeruginosa* mit  $10^7$  Zellen/mL (siehe 4.3.4.1) überschichtet und für 0.5 h, 1 h und 2 h ohne Rühren unter der Sterilbank inkubiert. Die Bakteriensuspensionen wurden nach der Inkubation mit einer Pipette abgenommen und die nun mit Bakterien behafteten Beschichtungen unter der Sterilbank an der Luft getrocknet. In die Mitte des rückseitigen Schalenbodens der Petri-Schalen wurde ein Kreis gemalt, um den Bereich zu markieren, der gefärbt wird. Auf die durch Adsorption/Entrapment erhaltenen Filme wurde die Färbelösung immer mittig gegeben.

Für die LIVE/DEAD-Methode wurden zwei Färbelösungen immer frisch zubereitet, indem 1.5 µL des Fluoreszenzfarbstoffes SYTO 9 und 1.5 µL des Fluoreszenzfarbstoffes Propidiumiodid des LIVE/DEAD *BacLight* Bacterial Viability Kits (Invitrogen, L7012) zu 997 µL PBS gegeben wurden. Es wurden jeweils 100 µL dieser Lösung auf den markierten Bereich der Schicht geben. Nach der Inkubation im Dunkeln für 15 min bei Raumtemperatur wurde die Lösung abpipettiert und die Beschichtung erneut an der Luft getrocknet. Die Beschichtungen wurden entweder sofort mikroskopiert oder bei 4 °C im Dunkeln gelagert bis zur Mikroskopie. Es wurde ein Tropfen des Einbettmediums Citifluor AF2 auf die

gefärbte Fläche gegeben und mit einem Deckgläschen bedeckt. Nachdem ein Tropfen Immersionsöl auf das Deckgläschen gegeben wurde, wurden die Bakterien mit dem Epifluoreszenzmikroskop Laborlux der Firma Leica bei 1000facher Vergrößerung ausgezählt. Dabei wurden die grün fluoreszierenden Zellen als intakt angesehen und diejenigen Bakterien, die orange/rot erscheinen, als membrangeschädigt. Es wurden immer 20 Gesichtsfelder ausgezählt. Daraus konnte ein bakterizider Effekt nach Gleichung 12 berechnet werden.

$$\text{bakterizider Effekt} = \frac{\text{Anzahl der rot gefärbten Zellen}}{\text{Gesamtanzahl der Zellen}} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 12}$$

*bakterizider Effekt* in %

Ebenso konnte eine Gesamtzellzahl pro cm<sup>2</sup> unter Verwendung eines Mikroskopfaktors, wie in Gleichung 13 beschrieben, bestimmt werden. Dabei ergibt sich der Mikroskopfaktor aus dem Gitternetz des Mikroskops mit 10 x 10 mm<sup>2</sup> und einem 100er Objektiv zu 10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup>.

$$\text{Gesamtzellzahl} = \text{durchschnittliche Zellen pro Gesichtsfeld} \cdot \text{Mikroskopfaktor} \quad \text{Gleichung 13}$$

*Gesamtzellzahl* pro cm<sup>2</sup>  
*Mikroskopfaktor* 10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup>

Bei den Versuchen handelt es sich immer um eine Einfachbestimmung. Die Experimente der oberflächensegregierten Beschichtungen durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung wurden für *S. aureus* dreimal reproduziert, für *P. aeruginosa* zweimal. Die angegebenen Daten entsprechen dem Mittelwert und der Standardabweichung aus diesen Ergebnissen. Die durch Adsorption/Entrapment funktionalisierten PSf-Filme wurden nur einmal mit *S. aureus* als Bakterium charakterisiert.

### **Bestimmung der Membranschädigung der Bakterien und der selbstreinigenden Wirkung der gemischten oberflächensegregierten Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung**

Für diese Tests wurden Petri-Schalen verwendet, die zuvor mit 2.5 Gew.-% eines NIPAAm-haltigen, 2.5 Gew.-% eines qDMAEMA-haltigen Blockcopolymers und 95 Gew.-% PBMA durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung beschichtet wurden. Es wurden 6 mL einer im Wasserbad auf 36 °C vorgeheizten Zellsuspension von *S. aureus* mit 10<sup>7</sup> Zellen/mL (siehe 4.3.4.1) auf die Oberflächen gegeben und bei 37 °C für 2 h statisch im Hybridisierungssofen (Fisher Scientific Hybrid Shake 'n' Stack) inkubiert. Die Zellsuspension wurde mittels Pipette entfernt und die Petrischalen in drei Kategorien unterteilt. Die erste Kategorie wurde sofort an der Luft getrocknet. Diese werden später als „kein Spülschritt“ bezeichnet. Der zweite Teil der Petri-Schalen wurde bei 37 °C mit 6 mL auf 37 °C vorgeheizten PBS für 30 min auf dem heizbaren Wipptisch Heidolph Instruments Diomax 1030 (Neigungswinkel 5°) mit angeschlossenem Inkubator 1000 bei 20 rpm gewaschen. Anschließend wurde der Puffer abpipettiert und die Beschichtungen unter der Sterilbank trocknen gelassen. Dieser Teil wird später als „gespült bei 37 °C“ bezeichnet. Der letzte Teil der zu vermessenden Beschichtungen wurden im Brutschrank Memmert ICP 500 bei 20 °C mit 6 mL PBS mit einer Temperatur von 20 °C für 30 min auf der Biometra Rocking Platform WT 15 (Neigungswinkel 5°) gespült. Nachdem der Puffer abpipettiert

wurde, wurden die Beschichtungen unter der Sterilbank trocknen gelassen. Sie werden später als „gespült bei 20 °C“ bezeichnet.

Anschließend erfolgte die Anfärbung der Oberflächen mit 100 µL frisch zubereiteter Lösung von SYTO 9 und Propidiumiodid wie oben beschrieben. Ebenso wurde die Mikroskopie durchgeführt und nach Gleichung 12 der bakterizide Effekt und nach Gleichung 13 die Gesamtzellzahl bestimmt. Es wurden immer 20 Gesichtsfelder ausgezählt, dabei erfolgte immer eine Doppelbestimmung. Die Versuche wurden insgesamt dreimal reproduziert.

#### 4.3.4.3 Bestimmung der koloniebildenden Einheiten

Der bakterizide Effekt der hergestellten Beschichtungen wurde auch über die Kultivierbarkeit der an der Oberfläche anhaftenden Bakterien bestimmt. Dazu wurden die Petri-Schalen mit Beschichtungen durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung mit 6 mL und die Glasobjektträgerplättchen (24 x 24 mm<sup>2</sup>) mit den über Adsorption/Entrapment funktionalisierten PSf-Filmen mit 1-2 mL Zellsuspension von *S. aureus* oder *P. aeruginosa* mit  $5 \cdot 10^3$  Zellen/mL oder von *E. coli* mit  $2 \cdot 10^3$  Zellen/mL überschichtet. Die Oberflächen wurden statisch bei Raumtemperatur unter der Sterilbank für 0,5, 1 und 2 h inkubiert. Dabei wurden immer gleichzeitig Oberflächen, die mit PBS überschichtet wurden, und unbehandelte Oberflächen als Kontrolle mitgeführt. Nach der Inkubation wurde die überstehende Zellsuspension abgenommen und entweder verworfen oder für den Spatelversuch weiterverwendet (s. u.). Alle Oberflächen wurden mit 6 mL PBS gespült und anschließend unter der Sterilbank trocknen gelassen. Sobald sie trocken waren, wurden sie sofort mit jeweils 5 mL 45 °C warmen CASO-Agar überschichtet, der zunächst bei Raumtemperatur ausgehärtet wurde. Anschließend erfolgte eine Inkubation bei 37 °C über Nacht für die Schichten, die mit *S. aureus* oder *E. coli* behandelt wurden. Die Schichten mit adsorbierten *P. aeruginosa* Bakterien wurden für 48 h bei 37 °C inkubiert.

Anschließend wurden die gebildeten Kolonien ausgezählt und die koloniebildenden Einheiten (KBE) pro cm<sup>2</sup> (beschichtete Fläche der Petri-Schalen: 18,86 cm<sup>2</sup>) ausgerechnet. In Abbildung 39 sind als Beispiel die auszuzählenden Einheiten in den beschichteten Petri-Schalen gezeigt.

Aus den erhaltenen KBE konnte der bakterizide Effekt, wie in Gleichung 14 beschrieben, berechnet werden.

$$\text{bakterizider Effekt} = \frac{KBE_{\text{PBMA}+\text{Additiv}}}{KBE_{\text{PBMA}}} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 14}$$

<i>bakterizider Effekt</i>	in %
$KBE_{\text{PBMA}+\text{Additiv}}$	koloniebildende Einheiten pro cm <sup>2</sup> auf einer Oberfläche mit 5 Gew.-% qDMAEMA-haltigen Polymeren oder funktionalisiert mit einem qDMAEMA-haltigen Polymer
$KBE_{\text{PBMA}}$	koloniebildende Einheiten pro cm <sup>2</sup> auf der reinen PBMA- oder reinen PSf-Oberfläche als Referenz

Alle Versuche wurden immer in einer Doppelbestimmung durchgeführt, wobei die Kontrollen (mit PBS überschichtet oder unbehandelt) immer nur einfach bestimmt wurden. Die Ergebnisse der durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung hergestellten Beschichtungen beruhen für *E. coli* und *P. aeruginosa*

auf einer einfachen Versuchsdurchführung, wohingegen die Versuche mit *S. aureus* insgesamt dreimal durchgeführt wurden. Die Versuche mit den durch Adsorption/Entrapment funktionalisierten PSF-Filmen wurden nur einmal durchgeführt.

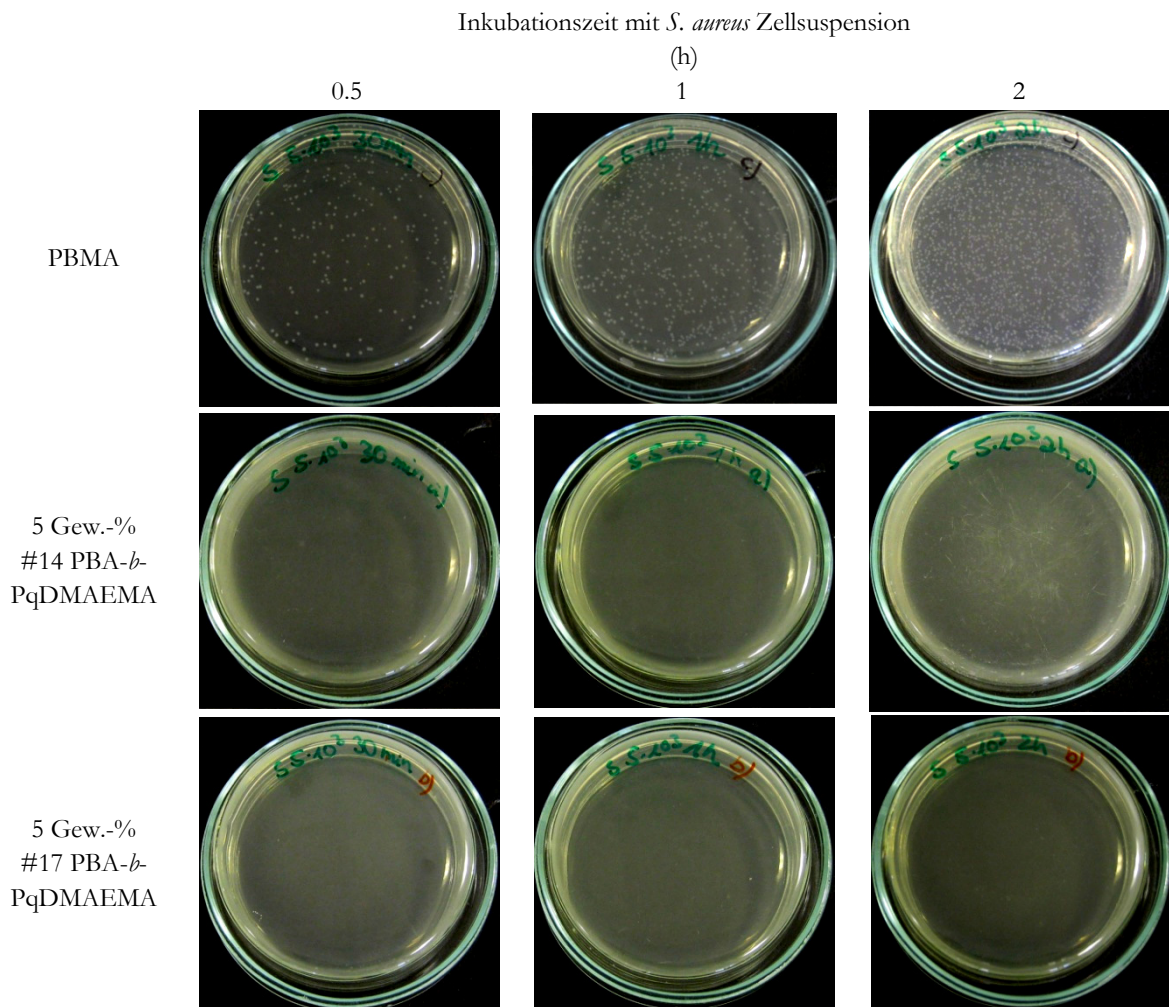


Abbildung 39. Bilder der durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung beschichteten Petri-Schalen in Abhängigkeit von der Inkubationszeit mit einer *S. aureus* Zellsuspension mit  $5 \cdot 10^3$  Zellen/mL zu Bestimmung der koloniebildenden Einheiten.

### Spatelversuch

In diesem Versuch wurde die Kultivierbarkeit der Zellüberstände nach der Inkubation mit den Oberflächen getestet. Dazu wurden 100  $\mu$ L der abpipettierten Zellüberstände von *S. aureus* und *E. coli* unverdünnt und 1:10 und 1:100 verdünnt im Dreifachansatz auf CASO-Agar ausgestrichen. Zusätzlich wird auch die Ausgangslösung vor der Inkubation im Dreifachansatz ausgespatelt. Nach der Inkubation über Nacht bei 37 °C erfolgen die Auszählung der gebildeten Bakterienkolonien und eine Berechnung der KBE pro mL der überstehenden Lösung.

Der Spatelversuch wurde einmal durchgeführt.



## 5 Ergebnisse

## 5.1 Synthese

### 5.1.1 Copolymerisation von *n*-Butylmethacrylat (BMA) und 2-Methacrylsäure-2-(2-brom-2-methyl-propionyloxy)ethylester (IniMer)

Die statistische Copolymerisation der Monomere BMA und IniMer wurde durchgeführt, um ein polymeres Rückgrat zu erhalten, das zum größten Teil aus BMA besteht, zum anderen aber auch einen ATRP-Initiator enthält, der für eine spätere Pfropfung mit PNIPAAm genutzt werden kann. Die Synthese von IniMer erfolgte wie in 4.1.2 beschrieben. Im Gegensatz zu den Blockcopolymeren, wurde BMA und nicht BA im Pfropfcopolymer verwendet, um ähnliche Copolymerisationsparameter zu erhalten wie die des Monomers IniMer. Die Polymerisation erfolgte durch eine freie radikalische Polymerisation mit dem Initiator AIBN (siehe Abbildung 40).

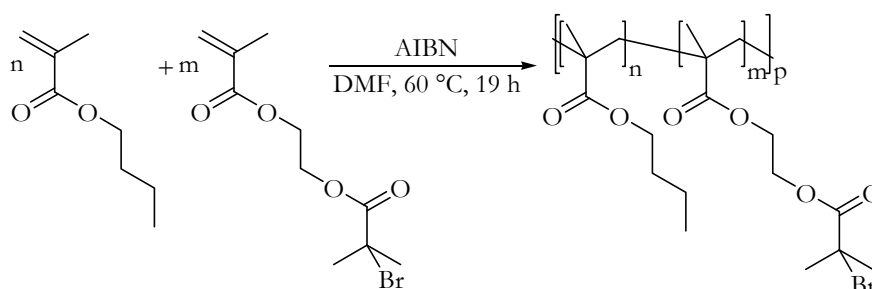


Abbildung 40. Reaktionsschema der freien radikalischen Polymerisation von BMA und IniMer zur Gewinnung des Rückgrates PBMA-*co*-PIniMer des Pfropfcopolymers.

Die Polymerisation wurde unter Variation des Anteils an IniMer unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7. Ergebnisse der Copolymerisation von BMA und IniMer, Reaktionen erfolgten in DMF ( $c(\text{BMA}) = 1 \text{ mol/L}$ ) bei 60 °C für 19 h.

verwendet als Rückgrat für Gcp	$c(\text{IniMer})$ (mol-%)	$c(\text{AIBN})$ (mol-%)	Ausbeute (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	IniMer über $^1\text{H}$ - NMR (%)	Br-Anteil über EA in Bezug auf %IniMer über $^1\text{H}$ -NMR (%)
#7	5*	0.1	84.0	26 600	149 700	5.85	Theorie 1.6
							gefunden 1.4
	5	0.1	83.0	55 600	818 800	2.91	Theorie 1.7
							gefunden 1.5
#8 und #9	2	0.1	86.9	46 500	180 000	0.92	Theorie 0.4
							gefunden 0.6

\*Das Monomer BMA war bei dieser Synthese nach der Destillation älter als bei den anderen Synthesen (siehe Text).

Zunächst ist zu beachten, dass der Zeitpunkt der Polymerisation des Monomers BMA einen großen Einfluss auf das resultierende Produkt hat. So ist der Vergleich der unteren beiden Zeilen der Tabelle 7 sinnvoll, da hier die Destillation jeweils am Tag vor der Polymerisation durchgeführt wurde. Wie aus den Ergebnissen zu erkennen ist, war die Polymerisation unabhängig vom Anteil an IniMer reproduzierbar mit Ausbeuten um 85 % und daraus resultierenden Molmassen um 50 000 g/mol. Unter Verwendung eines weniger frisch destillierten Monomers wurde eine niedrigere Molmasse erhalten, was die hohe Reaktivität des Monomers widerspiegelt.

Der Anteil an IniMer im PBMA-*co*-PIniMer-Rückgrat konnte durch Vergleich von  $\text{CH}_2$ -Gruppen in BMA und IniMer im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 22) bestimmt werden. Hierbei wurde mit



frisch destilliertem BMA immer etwas weniger IniMer nachgewiesen als ursprünglich in der Reaktionslösung vorhanden war (3 % bei Zugabe von 5 mol-% zur Reaktionslösung und 1 % bei Zugabe von 2 mol-% zur Reaktionslösung). Im Gegensatz dazu wurde ein erhöhter Anteil an IniMer erhalten (6 % bei Zugabe von 5 mol-% zur Reaktionslösung) unter Verwendung eines Monomers, dessen Destillation bereits einige Tage vor der eigentlich Polymerisation erfolgte. Die Bestimmung des Bromanteils durch die Elementaranalyse lieferte weniger klare Trends, stimmte aber insgesamt annähernd mit den theoretischen Werten überein. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die freie radikalische Polymerisation breite Molmassenverteilungen ( $PDI \gg 2$ ) lieferte, so dass die Berechnung der theoretischen Werte für den Bromanteil stark fehlerbehaftet war. Sowohl bei der Methode der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als auch der Elementaranalyse ist zusätzlich die jeweilige Nachweisgrenze zu beachten, da der Anteil an IniMer insgesamt sehr gering ist. Diese wurde für die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als kleiner eingeschätzt, weshalb im Folgenden immer die über diese Methode erhaltenen Anteile an IniMer im Rückgrat verwendet werden.

Zur weiteren Charakterisierung wurden auch ATR-IR-Spektren der synthetisierten Polymere aufgenommen, welche jedoch auf Grund der ähnlichen nachweisbaren funktionellen Gruppen der Monomere BMA und IniMer weniger aussagekräftig sind. Im Anhang ist ein Beispielspektrum dargestellt.

### 5.1.2 ATRP von *n*-Butylacrylat (BA)

Die ATRP von BA ist in der Literatur bekannt, wird jedoch meistens als Bulkpolymerisation oder gegebenenfalls unter Zugabe von geringen Mengen an Lösungsmittel beschrieben.<sup>[129, 130]</sup> Das größte Problem bei der ATRP in Bulk ist die schlechte Löslichkeit des Deaktivators und die damit verbundene geringe Kontrolle über die Polymerisation. Die Zugabe geringer Mengen eines guten Lösungsmittels für den Cu(II)-Komplex, wie beispielsweise DMF, verbessert die Kontrolle erheblich. Die ATRP von BA stellt in dieser Arbeit einen zentralen Punkt dar, da sie sowohl für die Darstellung von Blockcopolymeren mit PNIPAAm als auch mit PDMAEMA als anderen Block genutzt werden soll. Dabei sollte prinzipiell die Möglichkeit bestehen, PBA als ersten Block herzustellen und diesen anschließend als Makroinitiator zu nutzen oder aber auch BA als zweiten Block an einen Makroinitiator (PNIPAAm oder PDMAEMA) anzupolymerisieren. Dies hat zur Folge, dass an die in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsbedingungen die Anforderungen der Löslichkeit von PNIPAAm und PDMAEMA gestellt wurden. Auf Grund der höheren Polarität der Makroinitiatoren PNIPAAm und PDMAEMA werden diese nicht in dem Monomer BA als Bulkpolymerisation löslich sein. Daher wurde eine Lösungsmittelpolymerisation in DMF als Methode gewählt, da dieses ein gutes Lösungsmittel für alle drei Monomere (BA, NIPAAm, DMAEMA) darstellt.

Eine generelle, in dieser Arbeit verwendete Reaktionsgleichung der ATRP von BA ist in Abbildung 41 dargestellt.

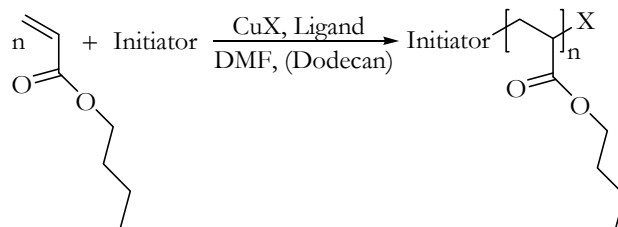


Abbildung 41. Reaktionsschema der ATRP von BA, X = Cl oder Br.

Um die Reaktion so einfach wie möglich zu halten, wurden zunächst die gleichen Bedingungen zur Polymerisation von BA angewendet wie für NIPAAm. Dies bedeutet, dass ein Chlorid-System mit ECIP als Initiator und Me<sub>6</sub>TREN als Ligand verwendet wurde. Die Verwendung des sehr reaktiven Liganden Me<sub>6</sub>TREN mit dem sehr reaktiven Monomer BA wurde bereits beschrieben<sup>[131, 132]</sup> und auch erhöhte Verhältnisse vom Liganden zum Initiator von 2:1 sind in der Literatur für dieses Monomer bekannt<sup>[133]</sup>.

Die Polymerisation wurde zunächst zeitaufgelöst mit variierendem Verhältnis von Monomer zu Initiator durchgeführt. Dabei wurde der Umsatz über GC bestimmt (siehe 4.3.1.4, auch zur Erläuterung der Fehlerbalken). Das erhaltene Verhalten der Kinetik ersten Ordnung und der Molmasse in Abhängigkeit vom Umsatz ist in Abbildung 42 für drei unterschiedliche Monomer zu Initiator Verhältnisse dargestellt.

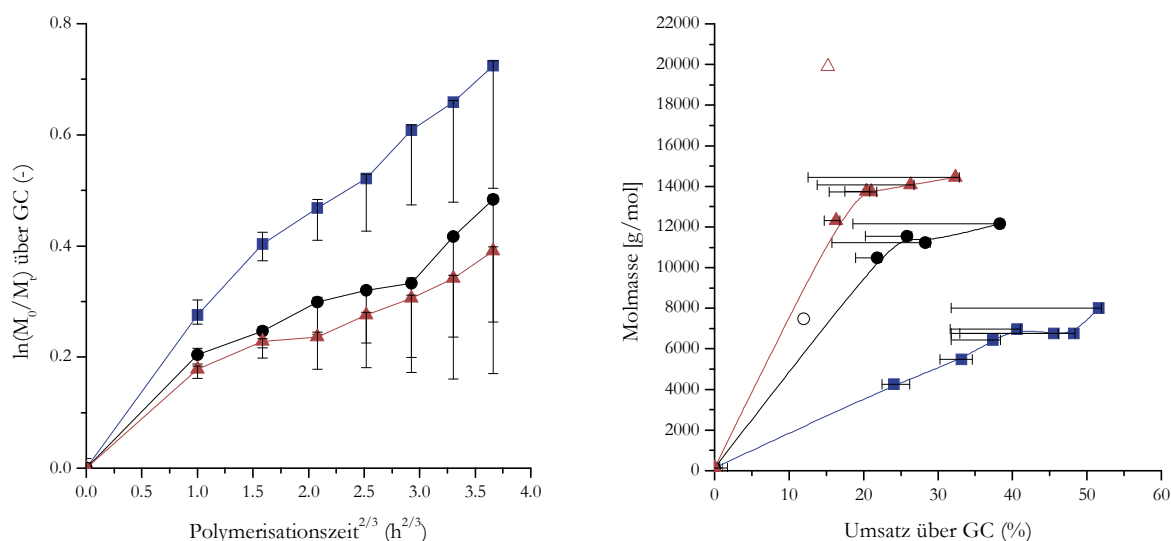


Abbildung 42. ATRP von BA mit [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] in DMF bei 70 °C, c(BA) = 3.58 mol/L ■ 100:1:2:2, PDI bis zu einer Polymerisationszeit von 2 h ~ 1.2, dann PDI > 1.5; ● 250:1:2:2, PDI bis zu einer Polymerisationszeit von 3 h ~ 1.3, dann PDI > 1.5; ○ Ausbeute eines großen Ansatzes 250:1:2:2, PDI = 1.62; ▲ 500:1:2:2, PDI ~ 1.4; △ Ausbeute eines großen Ansatzes 500:1:2:2, PDI = 1.67.

Die erhaltenen Kurven wiesen in Abhängigkeit vom Monomer zu Initiator Verhältnis unterschiedliche Steigungen auf. Unter Berücksichtigung der Fehlerbalken, die zum größten Teil auf die Verdampfung des Monomers während der Polymerisation zurück zu führen sind, konnten jedoch alle erhaltenen kinetischen Kurven nicht als linear angesehen werden. Auch die Molmassen der Polymere stiegen unabhängig von der Variation der Bedingungen nach 2 h Polymerisationszeit, also in Abbildung 42 nach 1.59 h<sup>2/3</sup>, nahezu nicht mehr an. Neben den erhaltenen PDIs, die ab Polymerisationszeiten um 2 h größer als 1.5 wurden, zeigte auch die nicht vorhandene Reproduzierbarkeit mit großen Ansätzen, dass wenig Kontrolle über die Polymerisation vorlag. Eine endgültige Aussage über die Kontrolle und das

Vorliegen einer lebenden Polymerisation kann jedoch erst durch die Testung der Reinitrierbarkeit getroffen werden, was in Kapitel 5.1.5 näher erörtert wird.

Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse wurden im Anschluss die Polymerisationsbedingungen von BA optimiert. Dazu wurde Schritt für Schritt jeweils ein Parameter der Reaktion verändert. Wie in Abbildung 43 dargestellt, wurde zunächst der weniger reaktive Ligand PMDETA an Stelle von Me<sub>6</sub>TREN verwendet. Dadurch konnte ein stetiges Anwachsen der Molmasse über die gesamte Polymerisationszeit erzielt werden.

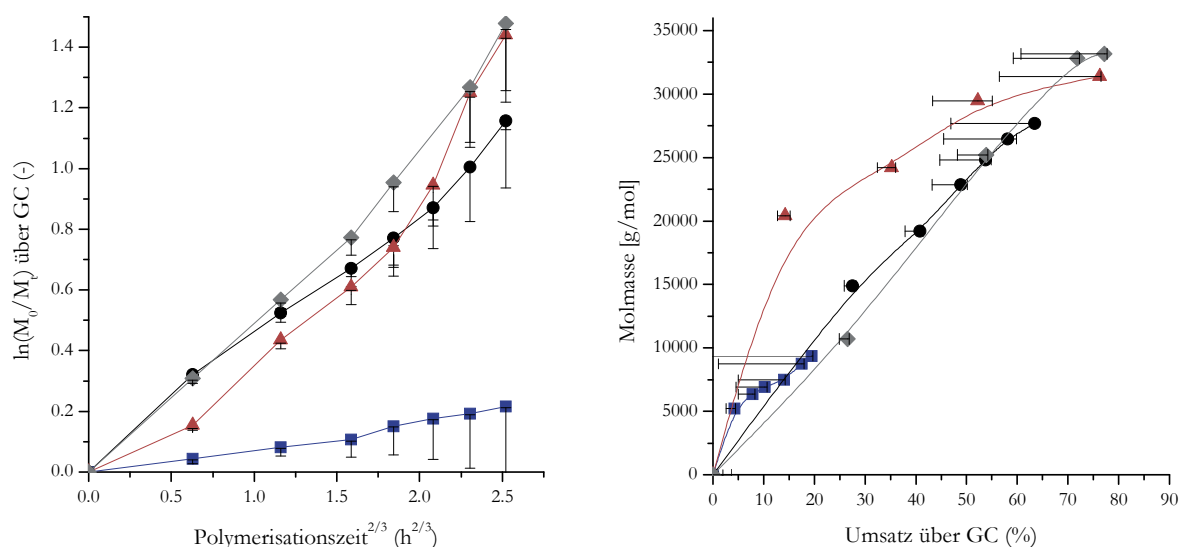


Abbildung 43. Optimierung der ATRP von BA durch Veränderung unterschiedlicher Parameter: ■ Ligand von Me<sub>6</sub>TREN auf PMDETA getauscht: [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[PMDETA] 500:1:2:2 in DMF bei 70 °C, c(BA) = 3.58 mol/L, PDI > 1.5; ● Erhöhung der Konzentration des Monomers: [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[PMDETA] 500:1:2:2 in DMF bei 70 °C, c(BA) = 7 mol/L, PDI > 1.5; ▲ Veränderung der molaren Verhältnisse: [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[PMDETA] 500:1:1:1 in DMF bei 70 °C, c(BA) = 7 mol/L, PDI > 1.5; ◆ Wechsel des Halogenid-Systems: [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[PMDETA] 500:1:1:1 in DMF bei 70 °C, c(BA) = 7 mol/L, PDI < 1.2.

Im nächsten Schritt wurde die Konzentration des Monomers von 3.58 mol/L auf 7 mol/L erhöht, wodurch der erwartete, erhöhte Umsatz erzielt werden konnte. Durch die darauf folgende Absenkung der molaren Verhältnisse [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[PMDETA] von x:1:2:2 auf 500:1:1:1 wurde zunächst eine Verschlechterung der Kontrolle über die Reaktion beobachtet. Dies spiegelte sich in dem ausgeprägten nicht-linearen Verhalten der Auftragung der Kinetik erster Ordnung und der Abhängigkeit der Molmasse vom Umsatz wieder. Durch den in einem weiteren Schritt durchgeführten Wechsel des Halogenid-Systems von Chlorid auf das reaktivere Bromid konnte jedoch eine Linearisierung beider Kurven erreicht werden. In einem finalen Schritt wurde die Reaktionstemperatur von 70 °C auf 50 °C abgesenkt. Dadurch konnte vor allem der systematische Fehler, der durch die Verdampfung des Monomers bedingt ist, drastisch reduziert werden. Die Ergebnisse der so optimierten Bedingungen sind in Abbildung 44 unter Variation des Monomer zu Initiator Verhältnisses dargestellt. Die Polymerisation mit einem Verhältnis von Monomer zu Initiator von 100:1 wies neben den PDIs, die für alle Polymerisationszeiten kleiner als 1.1 waren, auch ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit auf. Diese war für ein Verhältnis von 500:1 etwas geringer, obwohl der Verlauf der Kurven auch ein hohes Maß an Kontrolle über die Polymerisation nahe legte.

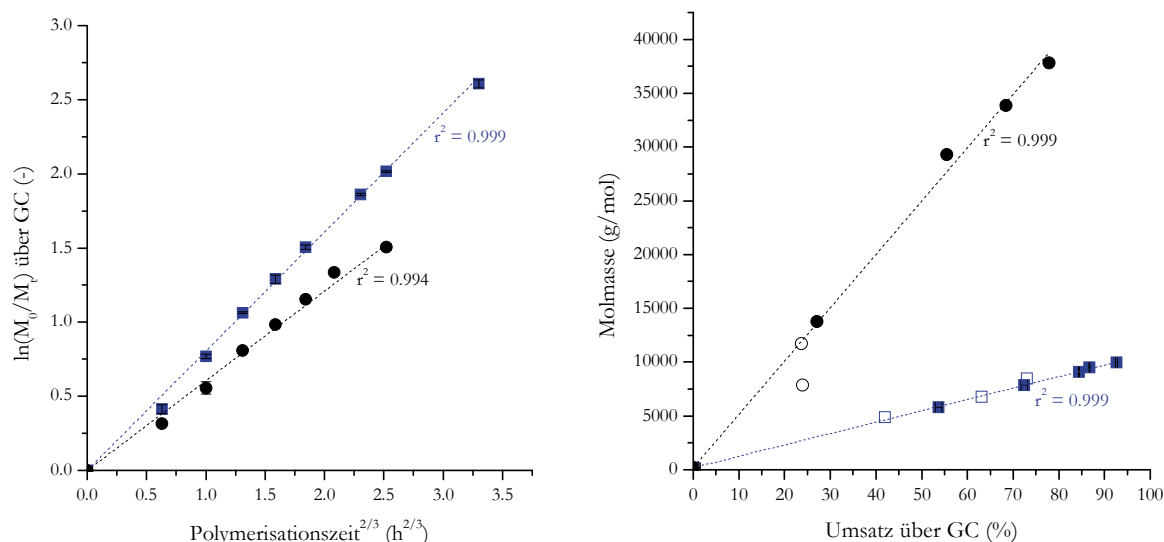


Abbildung 44. Optimierte ATRP von BA: [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[PMDETA] in DMF bei 50 °C,  $c(\text{BA}) = 7 \text{ mol/L}$ : ■ 100: 1:1:1, PDI < 1.1; □ Ausbeute großer Ansätze 100:1:1:1, PDI < 1.1; ● 500:1:1:1, PDI < 1.2; ○ Ausbeute großer Ansätze 500:1:1:1, PDI < 1.2.

Zur vollständigen Abschätzung des Vorliegens einer lebenden Polymerisation wurden Versuche zur Reinitrierbarkeit des so erhaltenen PBAs durchgeführt, die in Kapitel 5.1.5 beschrieben sind.

Des Homopolymer PBA wurde auch über ATR-IR-Spektren charakterisiert. Ein Beispielspektrum ist im Anhang zu finden.

### 5.1.3 ATRP von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm)

Die Polymerisation von NIPAAm über ATRP ist in der Literatur bekannt, jedoch werden die Kontrolle und das Vorliegen einer lebenden Polymerisation noch diskutiert. Masci et al. konnten 2004 zum ersten Mal lineare Auftragungen der Kinetik erster Ordnung mit Kontrolle über die resultierende Molmasse und niedrigen PDIs erhalten.<sup>[134]</sup> Sie verwendeten Lösungsmittelgemische bestehend aus variierenden Verhältnissen von Wasser und DMF. Durch Anpassung des Verhältnisses konnten Blockcopolymere aus PNIPAAm und unterschiedlichen funktionellen Monomeren erhalten werden. Der Einfluss des Lösungsmittels wurde auch in einer weiteren Arbeit untersucht,<sup>[135]</sup> wobei auch DMF als reines Lösungsmittel verwendet wurde.<sup>[136]</sup> Wie bereits oben beschrieben, soll in dieser Arbeit die ATRP von NIPAAm so untersucht werden, dass es prinzipiell möglich ist, zunächst eine Polymerisation von NIPAAm durchzuführen und das so erhaltene Polymer als Makroinitiator für BA zu verwenden. Gleichzeitig soll aber auch eine Polymerisation von NIPAAm als zweitem Block an einen PBA-Makroinitiator möglich sein. Da sowohl die Monomere NIPAAm und BA als auch die entsprechenden Polymere in DMF löslich sind, wurde dieses Lösungsmittel (ohne die oben beschriebene Zugabe von Wasser) verwendet. Dabei wurde jedoch das von Masci et al. vorgeschlagene Chlorid-System mit einem doppelten Verhältnis von Ligand und Kupfersalz zum Initiator verwendet. Die verwendete Reaktionsgleichung ist in Abbildung 45 wiedergegeben.

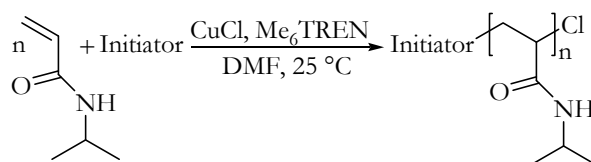


Abbildung 45. Reaktionsschema der ATRP von NIPAAm.

Da in der Literatur noch kontroverse Aussagen über das Vorliegen der Charakteristika einer lebenden Polymerisation in Bezug auf die ATRP von NIPAAm vorliegen, wurden zunächst zeitaufgelöste Versuche durchgeführt. Dadurch sollte es prinzipiell möglich sein, die Kontrolle und auch das Maß an Lebendigkeit der Polymerisation zu beurteilen. Zunächst wurden dafür jedoch drei Methoden genauer untersucht, mit denen man den Umsatz bzw. die Ausbeute während der ATRP bestimmen kann. Die in Abbildung 46 dargestellten Kurven zeigen die Abhängigkeit des Umsatzes von der Polymerisationszeit bestimmt über das Verhältnis der Integrale von Monomer und entstandenem Polymer erhalten über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (siehe 4.3.1.2) und GPC (siehe 4.3.1.1). Zusätzlich wurde die Ausbeute gravimetrisch bestimmt.

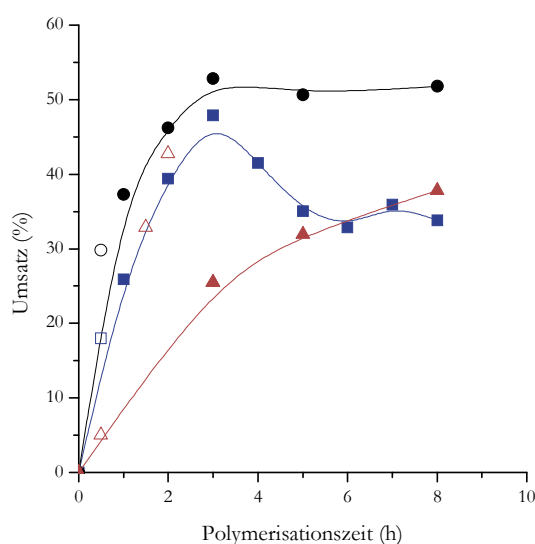


Abbildung 46. Methodenvergleich zur Bestimmung des Umsatzes der ATRP von NIPAAm mit  $[\text{NIPAAm}]:[\text{EClP}]:[\text{CuCl}]:[\text{Me}_6\text{TREN}]$  500:1:2:2 in DMF bei 25 °C,  $c(\text{NIPAAm}) = 3.9 \text{ mol/L}$  über ■  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie; ● Integrale der GPC; ▲ Gravimetrie (Ausbeute); Symbole ohne Füllung repräsentieren große Ansätze.

Bis zu einer Polymerisationszeit von 3 h stimmen die Methoden mit den im Folgenden genannten Einschränkungen der Umsatzbestimmung relativ gut überein. Die erhaltenen Werte über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie waren immer ein wenig geringer als die, die über die GPC erhalten wurden. Die gravimetrische Ausbeute stimmte nur für die reproduzierten großen Ansätze gut mit den erhaltenen Umsätzen überein. Die Werte der Ausbeute für die zeitaufgelöste Polymerisation, bei denen nur geringe Mengen an Polymer ausgefällt (1 mL) und gewogen wurden, entsprachen nur 50 % der erhaltenen Umsätze. Zu beachten ist, dass hier der Fehler eines möglichen Verlustes an Polymer während der Durchführung sehr hoch ist. Interessanterweise konnte ab einer Polymerisationszeit von 3 h ein abnehmender Umsatz von NIPAAm über die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (siehe 6.1.2). Dies war für beide anderen Methoden nicht der Fall. Hier blieb der Umsatz konstant, beziehungsweise die Ausbeute stieg sogar weiter an.

Auf Grund der nur geringen Unterschiede der Bestimmungsmethoden der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und der GPC, werden für beide Methoden auch vergleichbare Graphen zur Untersuchung der Kinetik und der Kontrolle über die Molmasse erhalten. Im Folgenden sind nur die Ergebnisse für die Umsatzbestimmung über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie dargestellt. In Abbildung 47 sind die erhaltenen Kurven der zeitaufgelösten ATRP von NIPAAm mit Variation im Monomer zu Initiator Verhältnis zu sehen.

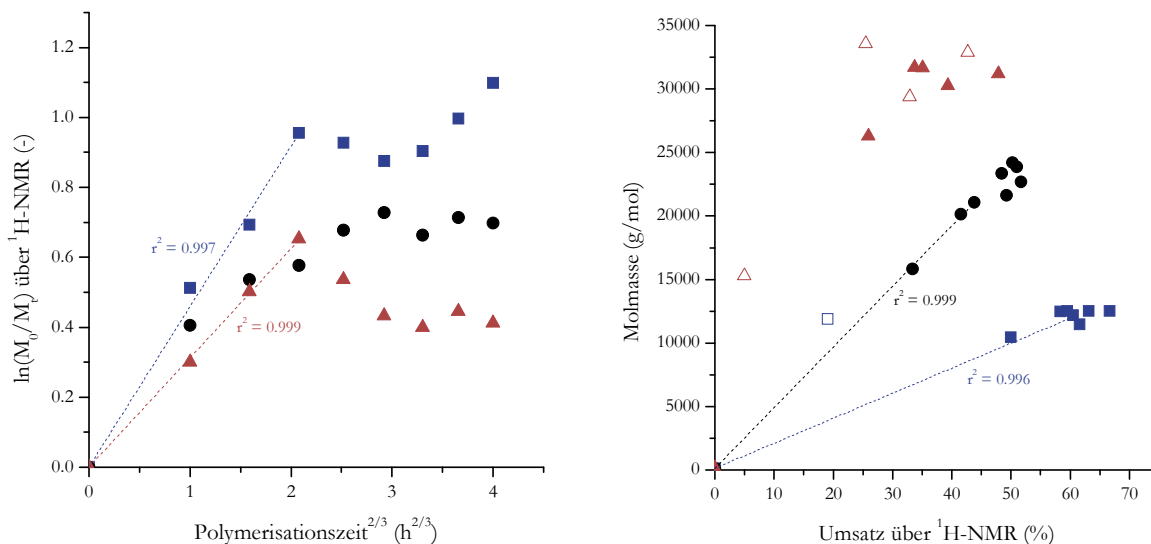


Abbildung 47. ATRP von NIPAAm mit  $[\text{NIPAAm}]:[\text{ECIP}]:[\text{CuCl}]:[\text{Me}_6\text{TREN}]$  in DMF bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c(\text{NIPAAm}) = 3.9\text{ mol/L}$ : ■ 100:1:2:2, PDI < 1.15; □ Ausbeute eines großen Ansatzes 100:1:2:2, PDI = 1.17; ● 250:1:2:2, PDI bei einer Polymerisationszeit von 1 h = 1.58, dann PDI < 1.20; ▲ 500:1:2:2, PDI bei einer Polymerisationszeit von 1 h = 1.55, dann PDI < 1.30; △ Ausbeute großer Ansätze 500:1:2:2, PDI < 1.20.

Die Auftragungen der Kinetik erster Ordnung wiesen für die unterschiedlichen Verhältnisse bis zu einer Polymerisationszeit von 3 h (in Abbildung 47 also  $2.06\text{ h}^{2/3}$ ) einen nahezu linearen Verlauf auf, während der Umsatz im weiteren Verlauf der Polymerisation konstant blieb beziehungsweise abnahm. Die stärkste Abweichung vom linearen Verhalten war für die Polymerisation mit einem molaren Verhältnis von Monomer zu Initiator von 250:1 zu beobachten. Im Gegensatz dazu wies diese Polymerisation für die Auftragung der Molmasse gegen den Umsatz bis zu einer Polymerisationszeit von 3 h einen linearen Verlauf auf, wohingegen die beiden anderen Bedingungen (100:1 und 500:1) nur annähernd lineares Verhalten zeigten. Die Reproduzierbarkeit der Polymerisation mit einem Monomer zu Initiator Verhältnis von 500:1 war akzeptabel, wohingegen die mit einem Verhältnis 100:1 eher gering war. Insgesamt wurden für alle Polymerisationen PDIs unterhalb von 1.5 erhalten. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Polymerisation mit dem Monomer zu Initiator Verhältnis von 500:1 nach 1 h Polymerisation einen PDI von 1.55 besaß, der im weiteren Verlauf jedoch auf unter 1.30 fiel.

Zur abschließenden Beurteilung, ob eine lebende Polymerisation unter den verwendeten Bedingungen vorliegt, wurden Versuche zur Reinitierbarkeit von PNIPAAm durchgeführt. Die Ergebnisse sind in 5.1.5 zusammengefasst.

Zur weiteren Charakterisierung wurden auch ATR-IR-Spektren des Homopolymers PNIPAAm aufgenommen. Ein Beispielspektrum ist im Anhang zu finden.

### 5.1.4 ATRP von (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA)

Die ATRP von DMAEMA ist in der Literatur unter verschiedensten Bedingungen bekannt. Daher wurde in dieser Arbeit zunächst von der von Lenoir et al. detailliert untersuchten Synthese ausgegangen und diese in weiteren Schritten abgewandelt.<sup>[137]</sup> In Abbildung 48 ist die bei der ATRP verwendete Reaktionsgleichung aufgezeigt.

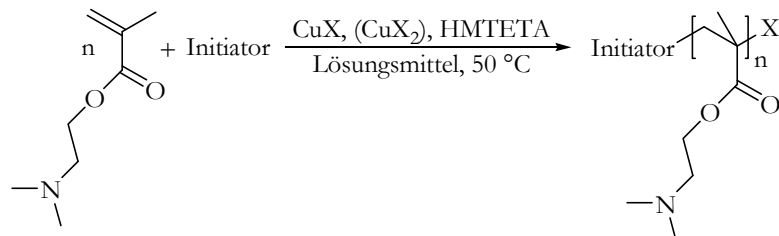


Abbildung 48. Reaktionsschema der ATRP von DMAEMA, X = Cl oder Br.

Zunächst wurden die in der Literatur<sup>[137]</sup> optimierten Bedingungen verwendet. Zu beachten ist jedoch, dass dort ein Makroinitiator (Br terminiertes Polyethylen-*co*-Polybutylen) verwendet wurde.

Es wurde ein Chlorid-System unter direkter Zugabe von CuCl<sub>2</sub> von Beginn der Polymerisation an verwendet. Zunächst wurde ECIP als Initiator verwendet, um kein gemischtes Halogenid-System zu bekommen. Desweiteren wurde HMTETA als Ligand und Toluol als Lösungsmittel benutzt. Der Umsatz wurde über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt (siehe 4.3.1.2). Die resultierenden Graphen sind in Abbildung 49 dargestellt.

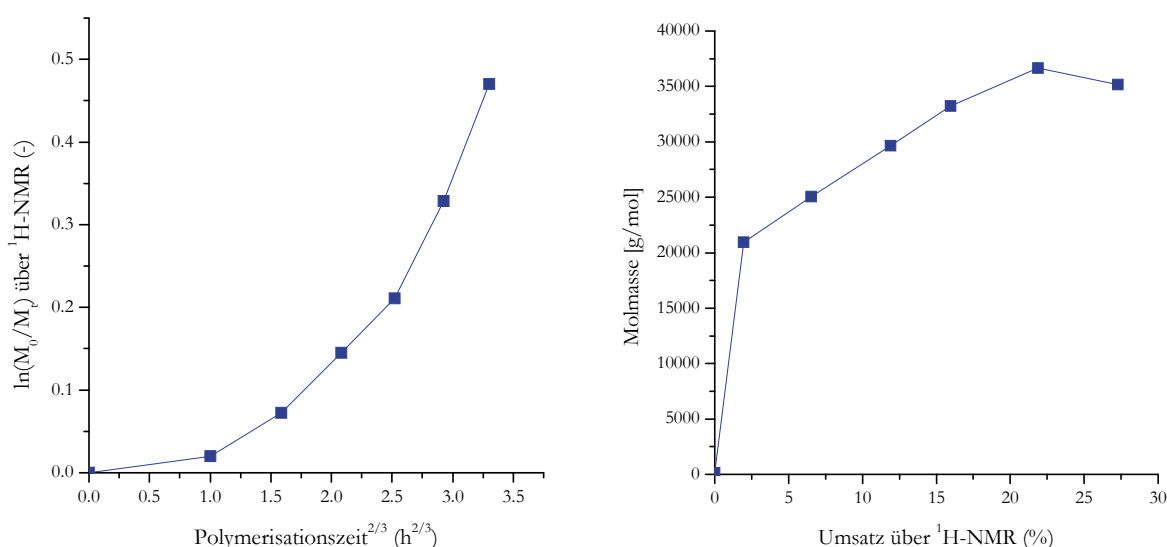


Abbildung 49. ATRP von DMAEMA mit [DMAEMA]:[ECIP]:[CuCl]:[CuCl<sub>2</sub>]:[HMTETA] in Toluol bei 50 °C, c(DMAEMA) = 5 mol/L: ■ 100:1:1:0.1:1, PDI > 1.5; angelehnt an<sup>[137]</sup>.

Die Auftragung der Kinetik erster Ordnung wies, im Gegensatz zur Literatur, keinen linearen Verlauf auf. Die erhaltene Kurve ist ein typisches Indiz für eine zu langsam initiierte ATRP.<sup>[84]</sup> Betrachtet man die Auftragung der Molmasse gegen den Umsatz, so konnte auch hier kein linearer Zusammenhang gefunden werden. Die Molmasse stieg zu Beginn der Polymerisation stark an, besaß dann einen linearen Verlauf, um dann wiederum abzuflachen. Desweiteren waren die PDIs der synthetisierten Polymere alle oberhalb von 1.5. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse, die auf eine langsame Initiierung und damit dem Verlust der Kontrolle schließen ließen, wurden die Reaktionsbedingungen der ATRP im Folgenden

variiert. Der zunächst verwendete Initiator ECIP wurde durch den reaktiveren, da Bromid enthaltenden Initiator EBriB ersetzt. Zusätzlich wurde der Polymerisation kein zusätzliches Cu(II) mehr hinzugesetzt. Die Polymerisationen wurden zeitaufgelöst und unter Variation des Monomer zu Initiator Verhältnisses durchgeführt. Abbildung 50 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

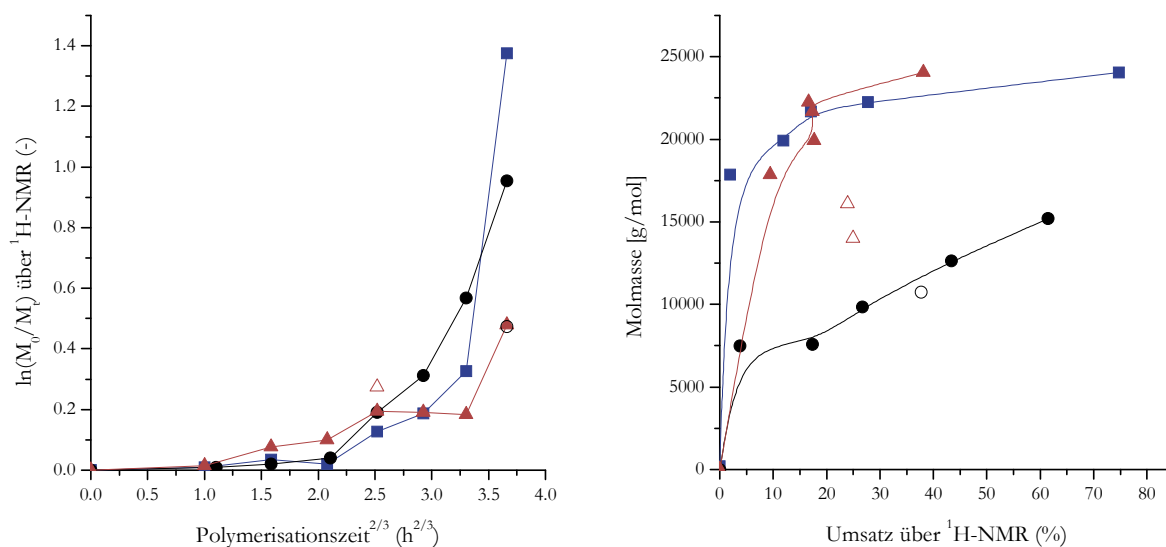


Abbildung 50. ATRP von DMAEMA mit  $[\text{DMAEMA}]:[\text{EBriB}]:[\text{CuCl}]:[\text{HMTETA}]$  in Toluol bei  $50^\circ\text{C}$ ,  $c(\text{DMAEMA}) = 5 \text{ mol/L}$ : ■ 100:1:1:1,  $\text{PDI} < 1.2$ ; ● 200:1:1:1,  $\text{PDI} < 1.2$ ; ○ Ausbeute eines großen Ansatzes 200:1:1:1,  $\text{PDI} < 1.2$ ; ▲ 500:1:1:1,  $\text{PDI} < 1.2$ ; △ Ausbeute großer Ansätze 500:1:1:1,  $\text{PDI} < 1.3$ .

Wie den Auftragungen zu entnehmen ist, konnte durch den Austausch des Initiators keine Linearisierung weder bei der Auftragung der Kinetik erster Ordnung noch der Molmasse gegen den Umsatz erhalten werden. Die Kurven wiesen immer noch die Charakteristika einer zu langsamen Initiierung auf. Die Reproduzierbarkeit der Polymerisationen war ebenfalls nicht gut. Dennoch konnten für alle Polymerisationen PDIs erhalten werden, die weit unterhalb von 1.5 lagen.

Weitere Versuche zur Bestimmung des Vorliegens einer lebenden Polymerisation durch Untersuchungen der Reinitierbarkeit mit BA wurden durchgeführt und die Ergebnisse sind in 5.1.7 dargestellt.

Ein Unterziel dieser Arbeit ist es, eine gute Kontrolle über die erhaltenen Molmassen der unterschiedlichen Polymere zu erhalten, um so gezielt unterschiedliche Blockcopolymere mit Variation in Blockverhältnis und Gesamtmolmasse zugänglich zu machen. Auf Grund der schlechten Reproduzierbarkeit der Polymerisation unter den verwendeten Bedingungen wurden zusätzlich nochmals Bedingungen, die aus der Literatur<sup>[138]</sup> bekannt sind, reproduziert. Hier wurde Aceton als Lösungsmittel, ein Bromid-System unter direkter Zugabe von  $\text{CuBr}_2$  von Beginn an und HMTETA als Ligand verwendet. Die Ergebnisse der nicht zeitaufgelöst durchgeführten Polymerisationen sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Ein Vergleich der erhaltenen Werte der Polymerisation mit den Werten der Literatur legt nahe, dass die Ergebnisse in einem Versuch sehr gut reproduziert werden konnte, in einem weiteren Versuch jedoch wiederum nicht. Hier ist allerdings zu beachten, dass für diesen Versuch eine Verlängerung der Polymerisationszeit vorgenommen wurde, wodurch nicht exakt gleiche Bedingungen vorlagen. Es wurden für beide Polymerisationen PDIs erhalten, die auf eine gute Kontrolle der Polymerisation schließen ließen.



Desweiteren wurden auch für diese Bedingungen weiterführende Versuche zur Untersuchung der Reinitiiierbarkeit durchgeführt, die in 5.1.7 beschrieben sind.

Tabelle 8. Ergebnisse der ATRP von DMAEMA unter Verwendung der Bedingungen von Matyjaszewski. Lösungsmittel Acteon (50 Vol.-%), 50 °C.

	Zeit (h)	Ausbeute (%)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (-)
[DMAEMA]:[EBriB]:[CuBr]:[CuBr <sub>2</sub> ]:[HMTETA]	4*	50*	7 700*	1.24*
150:1:0.7:0.3:1	4	43	9 000	1.23
	4.25	82	18 400	1.29

\* Ergebnis der Literatur<sup>[138]</sup>.

Die synthetisierten Polymere PDMAEMA wurden zusätzlich auch über ATR-IR-Spektroskopie charakterisiert. Ein Beispielspektrum ist im Anhang zu finden.

### 5.1.5 Blockcopolymerisation von *n*-Butylacrylat (BA) und *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm)

Für die Synthese eines temperaturschaltbaren Blockcopolymers auf Basis von NIPAAm und BA wurden die unter 5.1.2 und 5.1.3 beschriebenen Bedingungen der ATRP verwendet. Dabei wurde sowohl PBA als auch PNIPAAm als Makroinitiator eingesetzt und die Reinitiiierbarkeit getestet. Die jeweiligen Reaktionsgleichungen sind in Abbildung 51 dargestellt.

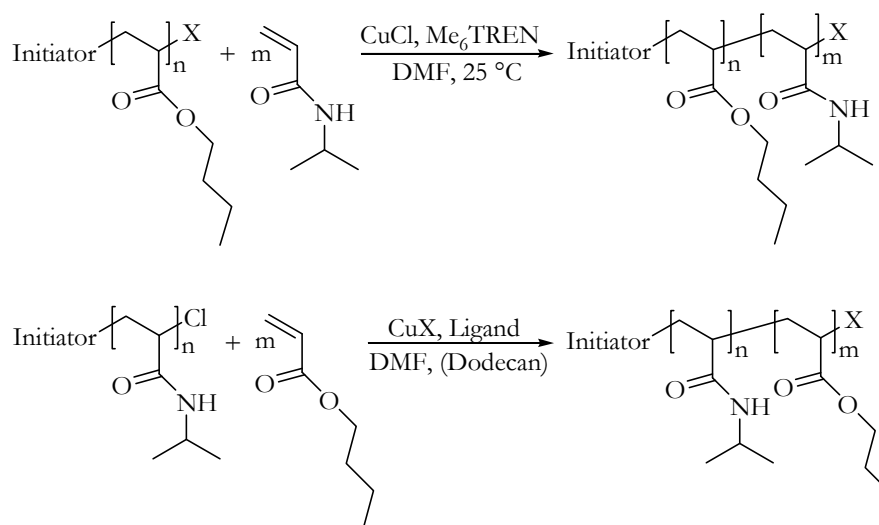


Abbildung 51. Reaktionsschemata zur Darstellung von PBA-*b*-PNIPAAm oder PNIPAAm-*b*-PBA über ATRP.

Zunächst wurden die Bedingungen für die ATRP von BA verwendet, die denen der ATRP von NIPAAm entsprechen. Dies bedeutet, dass Me<sub>6</sub>TREN als Ligand und das CuCl und der Ligand in einem zweifachen Überschuss im Verhältnis zum Initiator ECIP verwendet wurden. Es wurden Makroinitiatoren unterschiedlicher Molmasse in größeren Ansätzen synthetisiert. Dies geschah für PNIPAAm durch Variation der Polymerisationszeit und für PBA auch durch Variation des Verhältnisses von Monomer zu Initiator. Anschließend wurden die Polymere mit dem entsprechenden anderen Monomer reinitiiert und eine zeitaufgelöste Polymerisation durchgeführt. Die Ergebnisse für diese Reinitiiierung sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9. Ergebnisse der Blockcopolymerisation über ATRP von BA mit Me<sub>6</sub>TREN als Liganden [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] in DMF bei 70 °C, c(BA) = 3.58 mol/L und [NIPAAm]:[ECIP]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] in DMF bei 25 °C, c(NIPAAm) = 3.9 mol/L.

1. Block	[M]:[Ini]: [CuCl]:[L]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (-)	2. Block	[M]:[Makroini]: [CuCl]:[L]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI*
PNIPAAm	500:1:2:2	180	33 500	1.13	PBA	500:1:2:2	0-420	keine Reinitierung**	
PNIPAAm	500:1:2:2	90	29 400	1.16	PBA	500:1:2:2	0-420	keine Reinitierung**	
PNIPAAm	500:1:2:2	30	15 300	1.15	PBA	500:1:2:2	0-420	keine Reinitierung**	
PBA	500:1:2:2	90	19 900	1.67	PNIPAAm	500:1:2:2	420	58 300	1.20
PBA	250:1:2:2	90	7 500	1.62	PNIPAAm	250:1:2:2	120	37 500	1.18
PBA	250:1:2:2	150	15 000	1.56	PNIPAAm	250:1:2:2	120	37 800	1.22
PBA	100:1:2:2	30	3 900	1.14	PNIPAAm	100:1:2:2	180	25 000	1.13
PBA	250:1:2:2	150	15 000	1.56	PNIPAAm	250:1:2:2	300	49 800	1.16

\* nach Ausfällen in H<sub>2</sub>O:MeOH 1:1 und anschließend in Heptan;

\*\* geprüft über GPC, <sup>1</sup>H-NMR und IR.

Wie den Ergebnissen zu entnehmen ist, war es nicht möglich, einen der PNIPAAm Makroinitiatoren mit BA zu reinitieren. Unabhängig von der verwendeten Polymerisationszeit konnte weder eine Molmassenzunahme mittels GPC, noch im <sup>1</sup>H-NMR- oder im IR-Spektrum charakteristische Peaks bzw. Banden von PBA nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass die verwendeten Bedingungen der ATRP nicht geeignet sind, um auf diesem Wege ein Blockcopolymer zu erhalten.

Im Gegensatz dazu konnten alle PBA Makroinitiatoren erfolgreich mit PNIPAAm reinitiiert werden. Unabhängig von den eingesetzten molaren Verhältnissen und der Reaktionszeit der Synthese des PBAs als auch der Synthese des PBA-*b*-PNIPAAms fand immer eine Reinitierung statt. Zusätzlich wurde auch eine zeitaufgelöste Polymerisation von PNIPAAm an PBA durchgeführt, deren Auftragung der Kinetik erster Ordnung und der Abhängigkeit der Molmasse vom Umsatz in Abbildung 52 dargestellt ist.

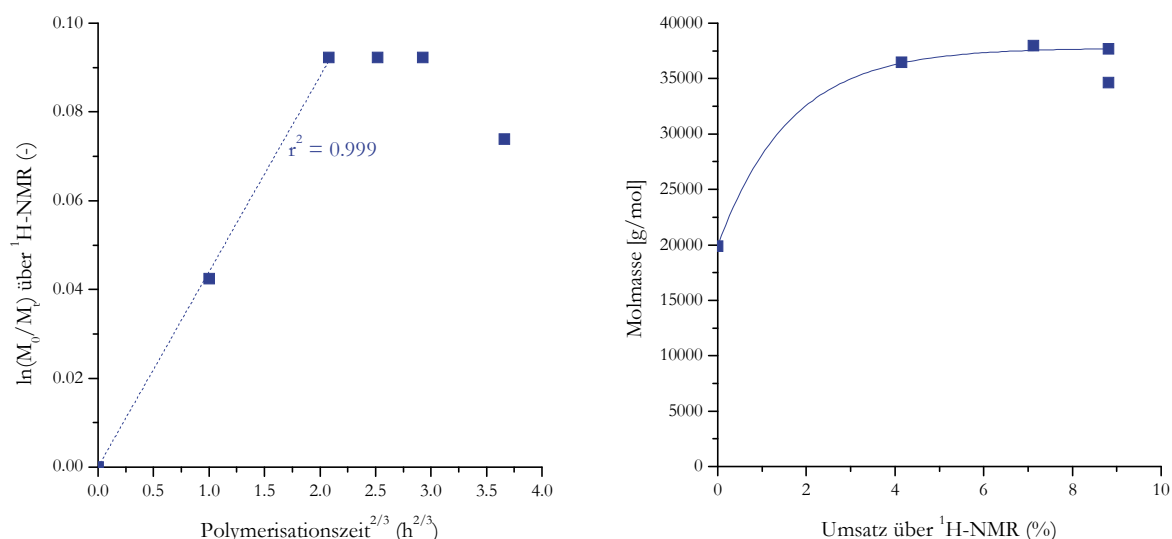


Abbildung 52. ATRP von NIPAAm mit PBA als Makroinitiator (M<sub>n</sub> = 19 900 g/mol, PDI = 1.67) und [NIPAAm]:[PBA]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] in DMF bei 25 °C, c(NIPAAm) = 3.9 mol/L: ■ 500:1:2:2.

Den Auftragungen ist zu entnehmen, dass bis zu einer Polymerisationszeit von 3 h eine linearer Zusammenhang der Kinetik erster Ordnung vorlag. Anschließend flachte die Kurve ab und es war kein weiterer Anstieg mehr zu beobachten. Die Abhängigkeit der Molmasse vom Umsatz zeigte einen

ähnlichen Verlauf, wobei jedoch auf Grund der fehlenden Messpunkte bei 1 h und 2 h Polymerisationszeit keine Aussage über die Linearität in diesem Bereich getroffen werden konnte. Zu beachten bleibt jedoch, dass der gesamte Umsatz an NIPAAm während der Polymerisation unter 10 % blieb und damit sehr niedrig war. Dies könnte vor allem auf die schlechte Reinitiiierbarkeit des PBA Makroinitiators zurückzuführen sein, da die verwendeten Bedingungen der ATRP für dieses Monomer nicht optimal waren. In den GPC-Spuren der synthetisierten Blockcopolymere konnte die Anwesenheit von toten, das heißt nicht reinitiiierbaren Ketten nachgewiesen werden. Der Großteil des Signals verschob sich zu höheren Molmassen hin, jedoch verblieb eine Schulter genau bei den Molmassen, die der Makroinitiator besaß (siehe Abbildung 53). Diese Schulter war bei längeren Polymerisationszeiten von größerer Intensität. Zusätzlich wies die GPC-Spur der Makroinitiatoren PBA bereits schon eine Schulter zu höheren Molmassen hin auf, welche auf die Rekombination von zwei aktiven Kettenenden zu einer toten, langen PBA-Spezies zurückgeführt werden kann. Diese hochmolekularen Polymere sind auch während der Blockcopolymersation anwesend und ihr Signal liegt somit unterhalb des neuen entstehenden Signals des Blockcopolymers.

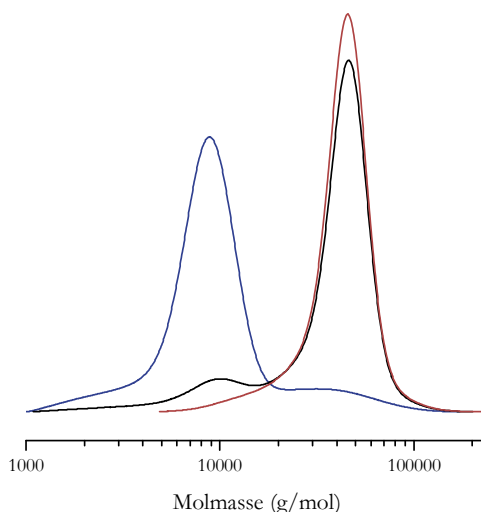


Abbildung 53. Aufreinigung von PBA-*b*-PNIPAAm (mit PBA synthetisiert über [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] in DMF bei 70 °C,  $c(\text{BA}) = 3.58 \text{ mol/L}$ ) durch sequentielles Ausfällen verfolgt über GPC: — erster Block PBA; — Reinitiiierung des ersten Blocks mit NIPAAm: ausgefällt in MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1; — anschließendes Ausfällen des PBA-*b*-PNIPAAm in Heptan.

Auf Basis dieser Ergebnisse konnte geschlossen werden, dass das Blockcopolymer nach der Synthese und dem anschließenden Ausfällen in MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1 noch mit toten PBA Ketten verunreinigt war. Zur Aufreinigung wurde das Polymergemisch nochmals ausgefällt. Dazu wurde *n*-Heptan als Lösungsmittel gewählt, da davon ausgegangen wurde, dass das Lösungsmittel mit einem Hildebrand-Parameter von 15.1 MPa<sup>1/2</sup> PBA mit einem Parameter von 20.4 MPa<sup>1/2</sup> wesentlich besser löst als PNIPAAm mit 22.9 MPa<sup>1/2</sup>. Die so erwartete Trennung durch selektive Löslichkeit von PBA im Gegensatz zu PBA-*b*-PNIPAAm konnte mittels GPC durch das Verschwinden der Schulter bei Molmassen des PBAs nachgewiesen werden (siehe Abbildung 53). Die so erhaltenen PDIs der Blockcopolymere in Tabelle 9 stimmten sehr gut mit den PDIs überein, die erhalten wurden, wenn NIPAAm unter gleichen Bedingungen aber mit einem niedermolekularen Initiator polymerisiert wird.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Reinitiiierungsversuchen wurden auch Makroinitiatoren aus PBA verwendet, die unter den in Kapitel 5.1.2 beschriebenen, optimierten Bedingungen polymerisiert wurden. Es wurden zwei Makroinitiatoren unterschiedlicher Molmasse durch Variation der Polymerisationszeit mit PMDETA als Liganden synthetisiert, einem Kupfersystem, stöchiometrischen Verhältnissen von Initiator, Ligand und Kupfersalz und einer reduzierten Reaktionstemperatur von 50 °C (siehe Tabelle 10). Anschließend wurden diese mit PNIPAAm mittels Halogenaustausch reinitiiert.

Tabelle 10. Ergebnisse der Blockcopolymerisation über ATRP von BA mit optimierten Bedingungen [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[PMDETA] in DMF bei 50 °C,  $c(\text{BA}) = 7 \text{ mol/L}$  und [NIPAAm]:[PBA]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] in DMF bei 25 °C,  $c(\text{NIPAAm}) = 3.9 \text{ mol/L}$ .

1. Block	[BA]: [EBriB]:[CuBr]: [PMDETA]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (-)	2. Block	[NIPAAm]:[PBA]: [CuCl]:[Me <sub>6</sub> TREN]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI*
PBA**	100:1:1:1	45	8 300	1.10	PNIPAAm	250:1:2:2	300	36 000	1.21
PBA	100:1:1:1	90	6 800	1.08	PNIPAAm	100:1:2:2	60	19 200	1.11

\* nach Ausfällen in H<sub>2</sub>O:MeOH 1:1 und anschließend in Heptan;

\*\* Temperatur während der Polymerisation zeitweilig zu hoch, was die höhere Molmasse erklären könnte.

Beide Makroinitiatoren konnten erfolgreich mit NIPAAm zu einem Blockcopolymer reinitiiert werden. Dies konnte mittels GPC, <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektroskopie bestätigt werden. Zu beachten ist jedoch, dass die GPC-Spuren immer noch eine Schulter bei der Molmasse des Makroinitiators besitzen (siehe Abbildung 54). Dies bedeutet, dass auch unter den optimierten Polymerisationsbedingungen für PBA keine vollständige Reinitiiierung des Makroinitiators erzielt werden konnte. Die Aufreinigung durch nochmaliges Ausfällen der Polymermischung und selektives Lösen von PBA in *n*-Heptan konnte über GPC verfolgt werden und verlief erfolgreich (siehe Abbildung 54).

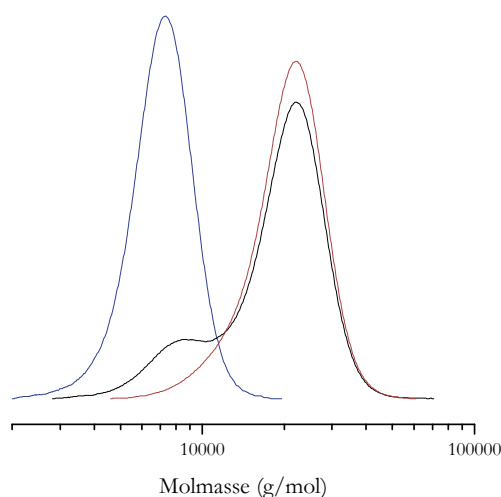


Abbildung 54. Aufreinigung von PBA-*b*-PNIPAAm (mit PBA synthetisiert durch die optimierten Bedingungen: [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[PMDETA] in DMF bei 50 °C,  $c(\text{BA}) = 7 \text{ mol/L}$ ) durch sequentielles Ausfällen verfolgt über GPC: — erster Block PBA; — Reinitiiierung des ersten Blocks mit NIPAAm: ausgefällt in MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1; — anschließendes Ausfällen des PBA-*b*-PNIPAAm in Heptan.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass unter den verwendeten Bedingungen PNIPAAm nicht reinitiiert werden konnte, wohingegen für beide ATRP Bedingungen PBA erfolgreich zu einem Blockcopolymer umgesetzt werden konnte. Auf Grund der GPC-Spuren kann gezeigt werden, dass PBA für beide Polymerisationsbedingungen tote Kettenenden enthält, die jedoch durch ein nochmaliges

Ausfällen in *n*-Heptan vom Blockcopolymer abgetrennt werden konnten. Insgesamt muss jedoch betont werden, dass die optimierten Polymerisationsbedingungen von BA sehr reproduzierbar waren, was zu einer gezielten Synthese von Blockcopolymeren unterschiedlicher Gesamtmolmasse und verschiedener Blockverhältnisse führte. Auch die erhaltenen Molmassen von PNIPAAm als zweiten Block im Blockcopolymer waren auf Basis der Homopolymerisationen gut vorhersagbar und konnten zu einer gezielten Synthese von PBA-*b*-PNIPAAm genutzt werden.

### 5.1.6 Pfcropfcopolymerisation von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) an PBMA-*co*-PIniMer über ATRP

Die Pfcropfung von NIPAAm an das Rückgrat PBMA-*co*-PIniMer erfolgte unter den in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Bedingungen der ATRP (Me<sub>6</sub>TREN als Ligand und ein doppelter Überschuss von Kupfersalz und Ligand im Verhältnis zum Initiator). Im Gegensatz zu dem dort verwendeten Initiator ECIP besitzt der hier benutzte Makroinitiator eine Kohlenstoff-Bromid-Bindung, welche unter dem in Abbildung 55 dargestellten Reaktionsverlauf jedoch zunächst in Kohlenstoff-Chlorid-Bindungen überführt wird.

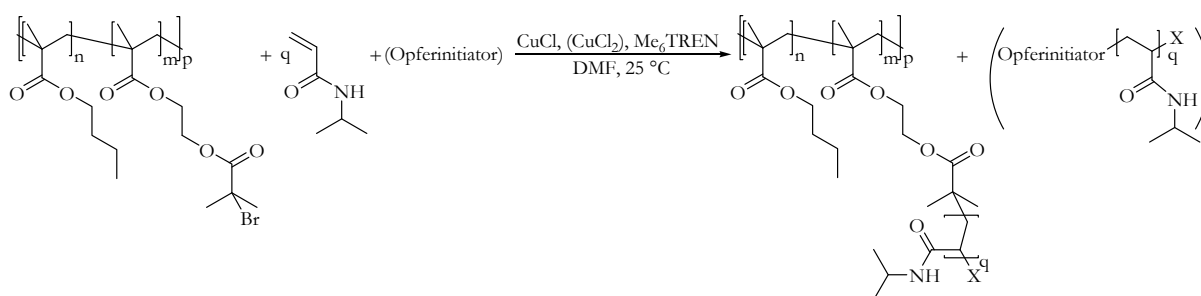


Abbildung 55. Reaktionsschema zur Pfcropfung von NIPAAm an PBMA-*co*-PIniMer über ATRP mit und ohne Opferinitiator.

Somit sollte die Reaktivität des Makroinitiators gleichmäßig herabgesetzt werden, was eine höhere Initiatoreffizienz und somit ein höheres Maß an Kontrolle über die Polymerisation erlauben sollte. Zusätzlich soll durch die Zugabe von Opferinitiator oder Cu(II) zu Beginn der Polymerisation ebenfalls die Kontrolle über die Polymerisation verbessert werden. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die auftretenden persistenten Radikale während der Reaktion nicht an ein einziges Kettenende gebunden sind und somit frei in der Polymerisationslösung diffundieren können.<sup>[139]</sup> Das Hinzugeben freien Initiators, auch als Opferinitiator bezeichnet, garantiert daher eine erhöhte Konzentration an persistenten Radikalen in der gesamten Reaktionslösung. Somit sollte eine Kontrolle sowohl über das Kettenwachstum der freien Polymere als auch der aufgepfropften Polymere resultieren. Diese Methode ermöglicht es, das entstehende freie Homopolymer zu charakterisieren und dadurch Rückschlüsse auf die aufgepfropften Ketten ziehen zu können. Der gleiche Effekt der Kontrolle wurde auch durch das Hinzufügen von Cu(II) beobachtet, da auf diesem Wege ebenfalls die Konzentration von persistenten Radikalen erhöht wird.<sup>[140]</sup> Diese Methode hat zwar den Nachteil der schwer zugänglichen Charakterisierung des Pfcropfcopolymers, jedoch ist hier keine aufwendige Abtrennung des (hier nicht entstehenden) Homopolymers nötig.

Zunächst wurde eine zeitaufgelöste ATRP von NIPAAm unter Verwendung des Opferinitiators ECIP durchgeführt. Der Umsatz wurde, wie in 4.3.1.2 beschrieben, durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

bestimmt und umfasst die Reaktion von NIPAAm zum einen zum Homopolymer durch den Opferinitiator und zum anderen zum Pfropfcopolymer durch den Makroinitiator. In Abbildung 56 sind vergleichend die Pfropfungen von Makroinitiatoren PBMA-*co*-PIniMer mit einem  $M_n = 26\,600$  g/mol und 6 % Initiator und einem  $M_n = 46\,500$  g/mol und 1 % Initiator und variierenden Monomer zu Initiator Verhältnissen dargestellt. Zu beachten ist, dass die erst genannte Polymerisation nach 2 h Polymerisationszeit abgebrochen wurde, da die Reaktionslösung so viskos geworden war, dass eine weitere Probenahme unter Sauerstoffausschluss nicht möglich war.

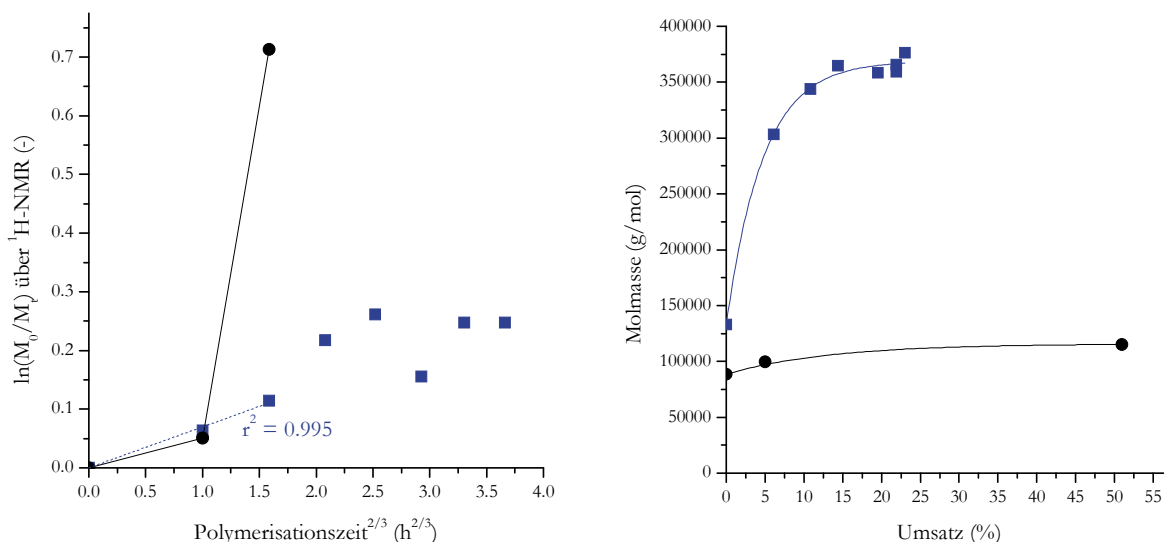


Abbildung 56. Pfropfung von NIPAAm über ATRP mit [NIPAAm]:[PBMA+ECIP]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] in DMF bei 25 °C,  $c(\text{NIPAAm}) = 4$  mol/L an PBMA-*co*-PIniMer Rückgrate mit: ■ 500:0,5+0,5:2:2, PBMA-*co*-PIniMer  $M_n = 26\,600$  g/mol, mit 6 % IniMer; ● 250:0,5+0,5:2:2, PBMA-*co*-PIniMer  $M_n = 46\,500$  g/mol, mit 1 % IniMer; Werte von  $\ln(M_0/M_t)$  bestimmt aus der Mischung von Pfropfcopolymer und Homopolymer.

Der Auftragung der Kinetik erster Ordnung nach dem persistenten Radikaleffekt wies für die Pfropfung an das Rückgrat mit  $M_n = 26\,600$  g/mol und 6 % Initiator keinen linearen Verlauf auf. Ebenfalls war für diese Polymerisation auch der Anstieg der Molmasse nicht proportional zum Umsatz. Der Verlauf der Kurven lässt auf eine langsame Initiierung im Vergleich zur Kettenfortpflanzung schließen, welche eigentlich durch Zugabe des Opferinitiators zu vermeiden versucht wurde. Im Gegensatz dazu wies die Pfropfung unter Verwendung des Rückgrats mit  $M_n = 46\,500$  g/mol und 1 % Initiator bis zu einer Polymerisationszeit von 2 h einen linearen Verlauf der Kinetik erster Ordnung auf. Die Molmassenzunahme in Abhängigkeit vom Umsatz war bis zu dieser Polymerisationszeit jedoch nicht linear.

Um eine bessere Aussage über die Molmasse, die PDIs und damit der Pfropfung zu bekommen, wurden das jeweilige Homopolymer aus den Proben, die eine Polymerisationszeit von 2 h oder 7 h besaßen ausgefällt und charakterisiert. Über  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie konnten die ausgefällten Polymere eindeutig als PNIPAAm identifiziert werden. Die GPC-Spuren der Polymere sind in Abbildung 57 dargestellt. Beide Spuren wiesen eine Schulter zu höheren Molmassen hin auf, die auf Rekombination zweier Polymere miteinander zurückgeführt werden konnte. Daher war der PDI für die Auftragung von Abbildung 57 (a) 3,95 und für (b) 1,45. Hieran lässt sich auch der bereits durch die zeitaufgelösten Auftragungen beobachtete Trend der höheren Kontrolle der Pfropfung vom Rückgrat mit  $M_n =$

46 500 g/mol und 1 % Initiator erkennen und erklärt auch die leichte Abweichung von der Linearität der Abhängigkeit der Molmasse vom Umsatz.

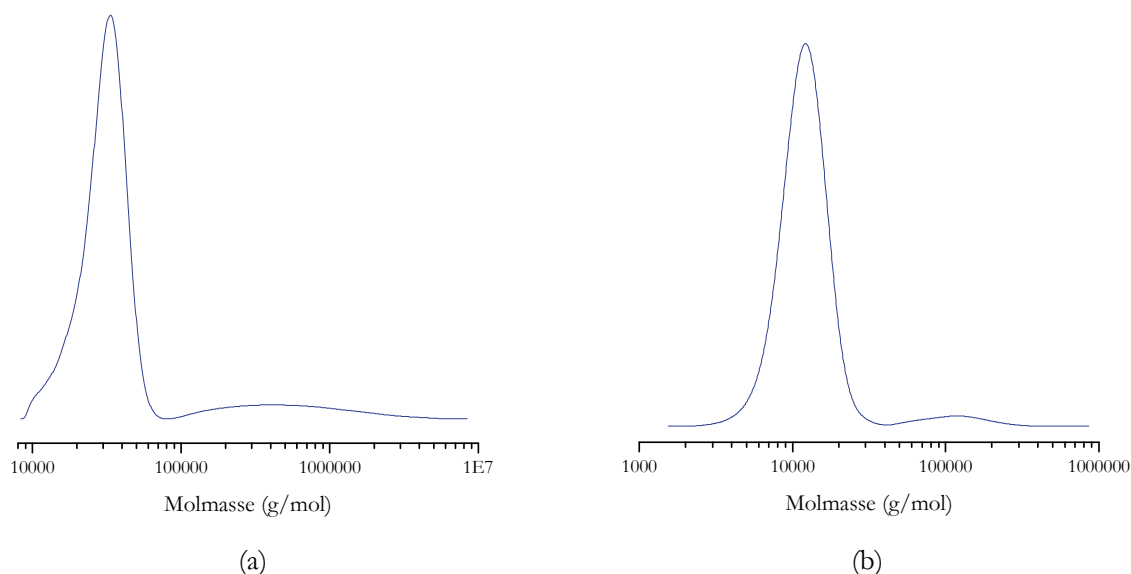


Abbildung 57. GPC-Spuren des in Diethylether ausgefällten PNIPAAm Homopolymers der Pfropfungen mit [NIPAAm]:[PBMA+ECIP]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] in DMF bei 25 °C,  $c(\text{NIPAAm}) = 4 \text{ mol/L}$  (a) — 500:0.5+0.5:2:2, PBMA-*co*-PIniMer  $M_n = 26\,600 \text{ g/mol}$ , mit 6 % IniMer, 45 % der Gesamtausbeute, Hauptpeak  $M_n = 27\,600 \text{ g/mol}$ , PDI = 1.13, nach 2 h Polymerisationszeit; (b) — 250:0.5+0.5:2:2, PBMA-*co*-PIniMer  $M_n = 46\,500 \text{ g/mol}$ , mit 1 % IniMer, 9 % der Gesamtausbeute, Hauptpeak  $M_n = 11\,000 \text{ g/mol}$ , PDI = 1.13, nach 7 h Polymerisationszeit.

Unterteilt man die GPC Spuren in den Hauptpeak und den hochmolekularen durch Rekombination entstandenen Peak, so kann man die Hauptmolmasse der angepfropften Ketten am Rückgrat abschätzen. Diese betrug 27 600 g/mol für die Pfropfung von einem Rückgrat mit  $M_n = 26\,600 \text{ g/mol}$  und 6 % Initiator und einem NIPAAm zu Initiator Verhältnis von 500:1. Halbierte man das Verhältnis von NIPAAm zum Initiator auf 250:1, so konnte man an ein Rückgrat mit  $M_n = 46\,500 \text{ g/mol}$  und 1 % Initiator ca. die halbe Länge der oben erhaltenen Seitenketten, nämlich 11 000 g/mol pfropfen. Das heißt, dass somit eine gezielte Polymerisation von NIPAAm an ein Rückgrat unter ungefährender Abschätzung der zu erhaltenen Molmasse von PNIPAAm möglich ist.

Die Verwendung eines Rückgrates mit weniger Initiatorgruppen und einem geringeren NIPAAm zu Initiator Verhältnis führte zu einem gewissen Grad an Kontrolle der ATRP. Daher wurde diese Polymerisation unter vergleichbaren Bedingungen, jedoch ohne Zugabe von Opferinitiator, sondern unter Zugabe von Cu(II) direkt zu Beginn der Polymerisation durchgeführt. Hierbei sollten ähnliche Ergebnisse in Bezug auf das erhaltene Pfropfcopolymer zu erwarten sein.<sup>[140]</sup> Tabelle 11 vergleicht die erhaltenen Molmassen und Anteile an PNIPAAm im Pfropfcopolymer der Polymerisation unter Zugabe von Opferinitiator und unter Zugabe von Cu(II).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Anteile an PNIPAAm in den jeweiligen Pfropfcopolymeren vergleichbar waren. Jedoch war zu beobachten, dass die Molmassenverteilung des Polymers, das unter Zugabe von Opferinitiator polymerisiert wurde, wesentlich breiter war als das entsprechende Polymer, das unter Zugabe von Cu(II) hergestellt wurde. Insgesamt konnten aber vergleichbare  $M_n$ -Werte erhalten werden.

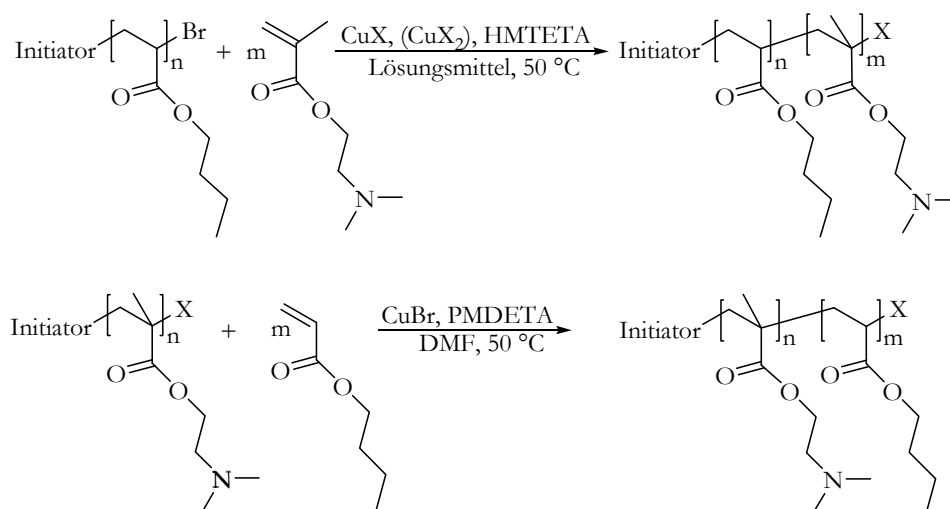
Tabelle 11. Pfropfung von NIPAAm an PBMA-*co*-PIniMer ( $M_n = 46\,500$  g/mol, mit 1 % IniMer) mit zusätzlichen persistenten Radikalen durch Zugabe eines Opferinitiators oder  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	%PNIPAAm über $^1\text{H-NMR}^*$
mit Opferinitiator [NIPAAm]:[PBMA+ECIP]:[CuCl]:[Me <sub>6</sub> TREN] 250:0.5+0.5:2:2	115 200	1 219 500	31
ohne Opferinitiator [NIPAAm]:[PBMA]:[CuCl]:[CuCl <sub>2</sub> ]:[Me <sub>6</sub> TREN] 250:0.5:2:0.06:2	150 300	420 100	45

\*Absolutwert ist fehlerbehaftet, da Peaks durch Überlappung nicht bis zur Basislinie integriert werden konnten, der Fehler ist für beide Pfropfcopolymere jedoch vergleichbar.

### 5.1.7 Blockcopolymerisation von *n*-Butylacrylat (BA) und (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA)

Für die Versuche der Blockcopolymerisation von DMAEMA und BA wurden nur die in Kapitel 5.1.2 beschriebenen optimierten Bedingungen der ATRP von BA verwendet. Zur Testung der Reinitrierbarkeit der unterschiedlichen Blöcke wurde ebenso vorgegangen wie bei der Blockcopolymerisation von BA und NIPAAm. Zunächst wurden durch unterschiedliche Polymerisationszeiten oder molare Verhältnisse Homopolymere synthetisiert, die in einem folgenden Schritt mit dem entsprechendem anderen Monomer wieder reinitiiert wurden (siehe Abbildung 58).

Abbildung 58. Reaktionsschemata zur Darstellung von PBA-*b*-PDMAEMA oder PDMAEMA-*b*-PBA über ATRP.

Die Ergebnisse aller Blockcopolymerisationen sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Wie bereits in 5.1.4 beschrieben, wurden zunächst Bedingungen für die ATRP von DMAEMA verwendet, die aus der Literatur bekannt waren.<sup>[137]</sup> Diese Bedingungen waren, wie aus dem oberen Teil der Tabelle zu entnehmen ist, ähnlich wie bereits bei der Homopolymerisation nicht reproduzierbar. Ein mit HMTETA in Toluol mit einem Chlorid-System polymerisierter PDMAEMA-Makroinitiator ließ sich einmal mit PBA reinitiiert und in einem weiteren Versuch wiederum nicht (siehe 6.1.3).



Tabelle 12. Ergebnisse der Blockcopolymerisation von BA mit [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[PMDETA] in DMF bei 50 °C, c(BA) = 7 mol/L und unterschiedlichen Bedingungen der ATRP von DMAEMA.

[DMAEMA]:[EBriB/PBA]:[CuCl]:[HMTETA] in Toluol bei 50 °C, c(DMAEMA) = 5 mol/L									
1. Block	[M]:[Ini]: [CuX]:[L]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (-)	2. Block	[M]:[Makroini]: [CuX]:[L]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (-)
PDMAEMA	500:1:1:1	240	16 100	1.19	PBA*	500:1:1:1	30	26 100	1.40
PDMAEMA	200:1:1:1	420	10 700	1.19	PBA	100:1:1:1	90	keine Reinitiiierung**	
PBA	100:1:1:1	150	7 100	1.06	PDMAEMA	100:1:1:1	150	24 100	1.31
PBA	100:1:1:1	30	4 800	1.08	PDMAEMA	100:1:1:1	30	21 300	1.28
PBA	500:1:1:1	45	11 700	1.13	PDMAEMA	500:1:1:1	45	24 900	1.16
PBA	100:1:1:1	60	6 300	1.06	PDMAEMA	100:1:1:1	60	20 500	1.28
PBA***	100:1:1:1	45	8 300	1.10	PDMAEMA	200:1:1:1	270	39 300	1.42

[DMAEMA]:[EBriB/PBA]:[CuBr]:[CuBr <sub>2</sub> ]:[HMTETA] in Aceton bei 50 °C, c(DMAEMA) = 50 Vol.-%									
1. Block	[M]:[Ini]: [CuX]: [CuX <sub>2</sub> ]:[L]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (-)	2. Block	[M]:[Makroini]: [CuX]:[CuX <sub>2</sub> ]: [L]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (-)
PDMAEMA	150:1:0.7: 0.3:1	240	9 000	1.23	PBA	100:1:0:1:1	90	keine Reinitiiierung**	
PDMAEMA	150:1:0.7: 0.3:1	240	9 000	1.23	PBA	100:1:0:1:1	240	keine Reinitiiierung**	
PBA	100:1:0:1:1	90	6 800	1.08	PDMAEMA	150:1:0.7:0.3:1	240	keine Reinitiiierung**	

[DMAEMA]:[EBriB/PBA]:[CuX]:[HMTETA] in Aceton bei 50 °C, c(DMAEMA) = 50 Vol.-%									
1. Block	[M]:[Ini]: [CuX]:[L]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (-)	2. Block	[M]:[Makroini]: [CuX]:[L]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (-)
PBA	100:1:1:1	90	6 800	1.08	PDMAEMA	150:1: 1(X=Cl):1	240	41 000	1.44
PBA	100:1:1:1	90	6 800	1.08	PDMAEMA	150:1: 1(X=Br):1	240	100 000	4.00
PBA	100:1:1:1	90	8 500	1.11	PDMAEMA	150:1: 1(X=Cl):1	65	22 000	1.18

[DMAEMA]:[EBriB/PBA]:[CuBr]:[HMTETA] in Aceton bei 50 °C, c(DMAEMA) = 80 Vol.-%									
1. Block	[M]:[Ini]: [CuX]:[L]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (-)	2. Block	[M]:[Makroini]: [CuX]:[L]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (-)
PBA	100:1:1:1	90	6 800	1.08	PDMAEMA	150:1:1:1	240	46 000	4.65
PBA	100:1:1:1	90	6 800	1.08	PDMAEMA	150:1:1:1	360	90 000	4.84

[DMAEMA]:[EBriB/PBA]:[CuCl]:[HMTETA] in Aceton bei 50 °C, c(DMAEMA) = 66 Vol.-%									
1. Block	[M]:[Ini]: [CuX]:[L]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (-)	2. Block	[M]:[Makroini]: [CuX]:[L]	Zeit (min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI (-)
PBA	100:1:1:1	90	8 500	1.11	PDMAEMA	150:1:1:1	180	26 000	1.17
PBA	100:1:1:1	90	8 500	1.11	PDMAEMA	150:1:1:1	65	12 900	1.20

\* Synthese bei 70 °C anstatt 50 °C;

\*\* geprüft über GPC, <sup>1</sup>H-NMR und IR;

\*\*\* Temperatur während der Polymerisation zeitweilig zu hoch, was die höhere Molmasse erklären könnte.

Jedoch ließen sich alle PBA-Makroinitiatoren unter den verwendeten Reaktionsbedingungen mit DMAEMA reinitiiieren. Die erhaltenen Polymere besaßen allerdings trotz Verwendung unterschiedlicher

Polymerisationszeiten und molarer Verhältnisse immer eine Molmasse um 22 000 g/mol mit einer Ausnahme. Dieses Blockcopolymer mit einer Molmasse von 39 300 g/mol wich jedoch auch durch einen sehr hohen PDI von den anderen erhaltenen Blockcopolymeren ab. Insgesamt war keine gezielte Synthese von PBA-*b*-PDMAEMA möglich. Daher wurden für die Blockcopolymerisation auch die von Matyjaszewski et al. vorgeschlagenen Bedingungen verwendet.<sup>[138]</sup>

Zunächst wurden die Bedingungen unverändert von der Literatur übernommen. Jedoch konnte der so erhaltene PDMAEMA-Makroinitiator mit BA nicht reinitiiert werden, was durch zwei unabhängig voneinander durchgeführte Versuche belegt wurde. Ebenso konnte aber auch ein PBA-Makroinitiator mit DMAEMA unter Verwendung von HMTETA als Liganden, Aceton als Lösungsmittel, einem Bromid-System und unter direkter Zugabe von Cu(II) nicht reinitiiert werden. Dies ist das einzige Beispiel, in dem ein unter in dieser Arbeit optimierten Bedingungen hergestelltes PBA nicht wieder reinitiiert werden konnte. Auf Grund der somit nicht zugänglichen Blockcopolymerstrukturen wurden die Parameter der ATRP von DMAEMA weiter abgewandelt. Zunächst wurde unter ansonsten gleichen Bedingungen kein Cu(II) zu Beginn der Polymerisation zugesetzt und ein Chlorid-System oder ein Brom-System verwendet. Unter diesen Bedingungen konnten alle PBA-Makroinitiatoren reinitiiert werden. Wie erwartet, zeigte das Bromid-System die höchste Reaktivität, was durch die hohe Molmasse von 100 000 g/mol und einen PDI von 4.00 zu erkennen war. Unter Verwendung eines Chlorid-Systems konnten Blockcopolymere mit unterschiedlich langen PDMAEMA-Blöcken synthetisiert werden. Jedoch ist zu beachten, dass mit steigender Polymerisationszeit auch der PDI des resultierenden Blockcopolymers stieg. Weitere Versuche unter Verwendung eines Bromid-Systems und Erhöhung der Monomerkonzentration von 50 Vol.-% auf 80 Vol.-% führten zwar zu einer Reinitiiierung des PBA-Makroinitiators, jedoch lagen unkontrollierte Bedingungen vor, welche vor allem an den sehr hohen PDIs (4.65 und 4.84) zu erkennen waren. Anschließend Versuche mit einem Chlorid-System unter Erhöhung der Monomerkonzentration auf 66 Vol.-% ermöglichten den Zugang zu PBA-*b*-PDMAEMA mit niedrigen PDIs und durch die Polymerisationszeit gezielt einzustellenden Molmassen des PDMAEMA-Blockes. Dies bedeutet, dass durch die Verwendung von HMTETA als Liganden, Aceton als Lösungsmittel, einer Monomerkonzentration von 66 Vol.-% und einem Chlorid-System Bedingungen gefunden wurden, mit denen PBA-*b*-PDMAEMA gezielt hergestellt und das Blockverhältnis vorausgesagt werden konnte. Zu beachten ist, dass unter diesen Bedingungen immer nur der PBA-Block als Makroinitiator fungierte und PDMAEMA immer als zweiter Block anpolymerisiert wurde. Weitere Versuche zur Reinitiiierbarkeit von PDMAEMA als Makroinitiator wären zur vollständigen Beurteilung der Kontrolle und dem Vorliegen einer lebenden Polymerisation sinnvoll. Jedoch war es Ziel dieser Arbeit, gezielt Blockcopolymere aus PBA und PDMAEMA zu synthetisieren, was auf dem beschriebenen Weg bereits sehr gut möglich war.

In 5.1.5 wurde durch den Vergleich der GPC-Spuren beobachtet, dass selbst unter den optimierten Bedingungen der ATRP die PBA-Makroinitiatoren einen gewissen Anteil an toten Kettenenden aufwiesen. Diese konnten bei der Blockcopolymerisation von DMAEMA an PBA nicht nachgewiesen werden. Dies liegt jedoch sehr wahrscheinlich daran, dass die toten Kettenenden des PBAs beim Ausfällen des Blockcopolymers in *n*-Hexan löslich sind und somit direkt abgetrennt wurden. Im Gegensatz zum PBA-*b*-PNIPAAm, das durch Ausfällen in MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1 vom Monomer und anschließend durch

Ausfällen in *n*-Heptan von den toten PBA-Blöcken aufgereinigt wurde, konnte also das PBA-*b*-PDMAEMA in nur einem Schritt sowohl von noch vorhandenem Monomer als auch vom toten Makroinitiator getrennt werden, indem es in *n*-Hexan ausgefällt wurde.

### 5.1.8 Quarternierung von DMAEMA-haltigen Polymeren

Um den DMAEMA-Homo- und -Blockcopolymeren biozide Eigenschaften zu verleihen, wurden die Polymere quarterniert. Um einen Einblick in den Wirkmechanismus dieser Verbindungen zu erlangen, wurde die Quarternierung unterschiedlich durchgeführt. Wie in Abbildung 59 am Beispiel eines Homopolymers dargestellt, wurden einige Polymere zunächst mit Oktylbromid umgesetzt. Die Oktyl-Kette wird in der Literatur als die effektivste Alkylänge für PDMAEMA beschrieben, um über das Gleichgewicht zwischen elektrostatischen und hydrophoben Wechselwirkungen einen hohen bakteriziden Effekt zu erzielen.<sup>[141]</sup> In einem weiteren Schritt wurden die verbleibenden tertiären Stickstoffatome ebenfalls quarterniert, indem Methyljodid verwendet wurde. Die Methylgruppe ist so klein, dass eine vollständige Quarternierung erwartet wurde. Im Vergleich dazu wurden die gleichen Polymere auch einmal nur direkt mit Methyljodid umgesetzt.

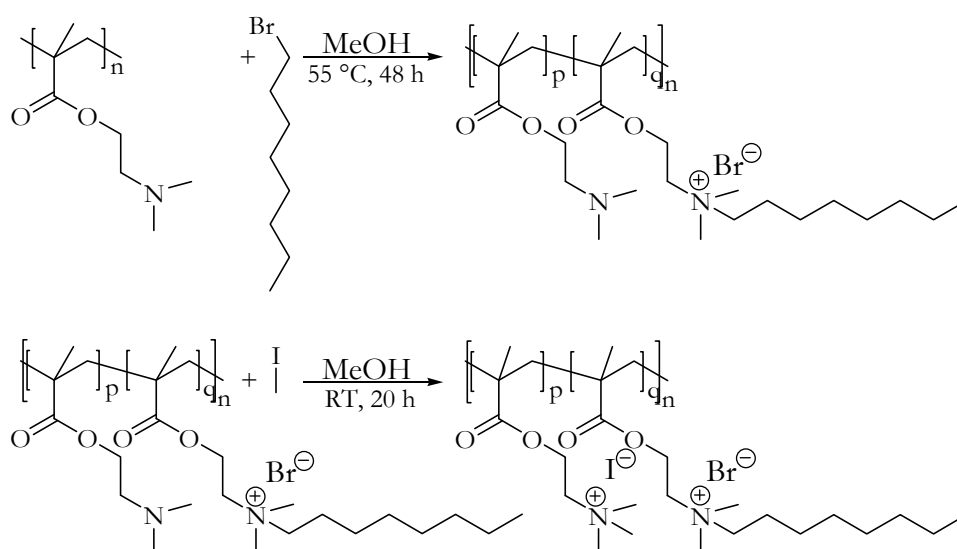


Abbildung 59. Reaktionsschema zur Quarternierung von PDMAEMA zunächst mit Oktylbromid und anschließend mit Methyljodid am Beispiel eines Homopolymers (Reaktion der Blockcopolymere verläuft analog).

Der Quarternierungsgrad wurde, wie in 4.3.1.2 beschrieben, durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Für alle Polymere, unabhängig ob PDMAEMA oder PBA-*b*-PDMAEMA, konnte ein Quarternierungsgrad von 80 % für die Umsetzung mit Oktylbromid nachgewiesen werden. Durch die zweite Quarternierung verschwanden alle charakteristischen Signale des PDMAEMAs, wodurch indirekt darauf geschlossen werden konnte, dass jedes Stickstoffatom in der Verbindung quarterniert wurde und daher ein gesamter Quarternierungsgrad von 100 % erreicht wurde.

Ebenso konnte für die Polymere, die direkt mit Methyljodid quarterniert wurden, nur indirekt über das Fehlen der Peaks für das unquarternierte PDMAEMA darauf geschlossen werden, dass ein Quarternierungsgrad von 100 % für alle Polymere erhalten werden konnte.

Um die Aussage der NMR-Spektroskopie bezüglich des Quarternierungsgrades zu untermauern, wurde auch eine Elementaranalyse des oktylierten und anschließend methylierten Blockcopolymers (PBA-*b*-PqDMAEMA) durchgeführt. Die erhaltenen Werte stimmten sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten für einen Quarternierungsgrad von 82 %, der über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie erhalten wurde, überein (siehe Abbildung 60 (a)). Vor allem der experimentell erhaltene Brom-Anteil, der durch die Quarternierung dem Polymer zugeführt wurde, stimmt sehr gut mit der Theorie überein. Jedoch konnte, sehr wahrscheinlich auf Grund des geringen Anteils, im Polymer kein Iod nachgewiesen werden. Um auszuschließen, dass Verunreinigungen die Ergebnisse der Elementaranalyse verfälschen, und um den Fehler der Messung zu minimieren, wurden in einem weiteren Schritt alle Brom- und Iod-Ionen gegen Chlor-Ionen ausgetauscht. Der so erhaltene Chlor-Wert stimmt sehr gut mit der theoretischen Berechnung überein (siehe Abbildung 60 (b)).

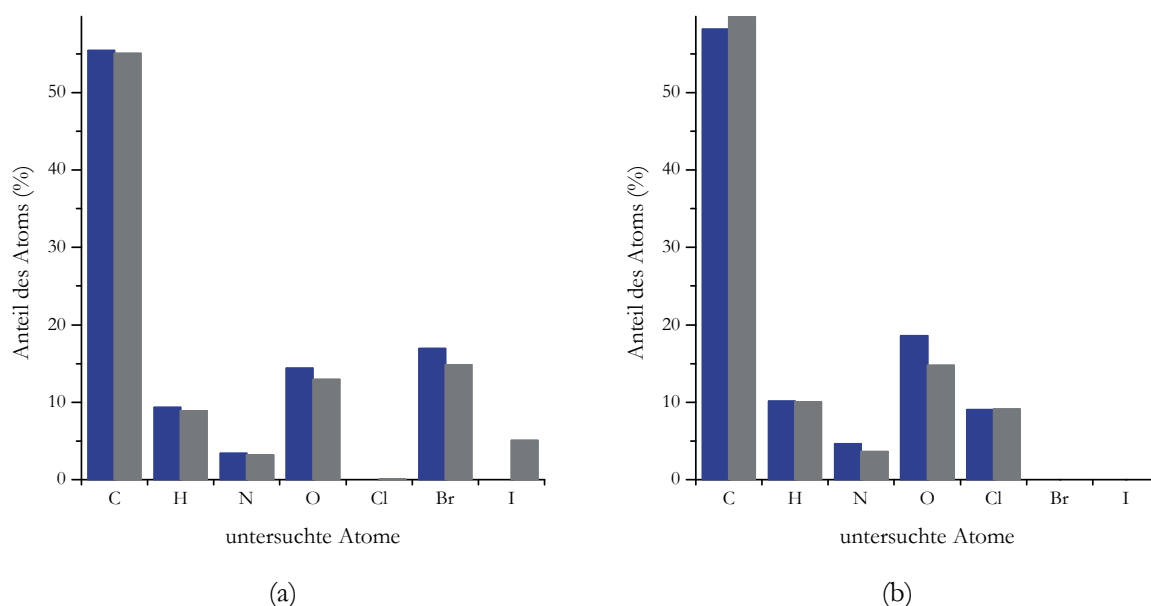


Abbildung 60. Ergebnisse der Elementaranalyse zur Bestimmung des Quarternierungsgrades eines PBA-*b*-PqDMAEMA (# 14) (a) für das Ausgangspolymer (oktyliert mit Oktylbromid und anschließend methyliert mit Methyljodid) und (b) nach Ionenaustausch aller Halogenide gegen Chlor: ■ über Elementaranalyse gemessen; ■ theoretisch berechnet für 82 % Oktylgruppen und 21 % Methylgruppen (über  $^1\text{H}$ -NMR bestimmt).

Insgesamt kann also gesagt werden, dass die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie einen verlässlichen Quarternierungsgrad von DMAEMA-haltigen Polymeren lieferte.

Zusätzlich wurden die Polymere auch über ATR-IR-Spektroskopie charakterisiert. Ein Beispielspektrum für oktyliertes und methyliertes PqDMAEMA ist im Anhang zu finden. Hier konnte vor allem das Verschwinden der Banden der  $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2$  oder  $_3$  bei Wellenzahlen um  $2820\text{ cm}^{-1}$  bis  $2770\text{ cm}^{-1}$  und eine neue breite Bande des tertiären Stickstoffes  $\text{R}_4\text{N}^+$  bei  $3430\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.


### 5.1.9 Übersicht über die in der Arbeit verwendeten Polymerarchitekturen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass Block- und Pfropfcopolymere auf Basis von PNIPAAm, PDMAEMA und PB(M)A erfolgreich synthetisiert werden konnten. Für die Darstellung von Beschichtungen wurden Polymere ausgewählt, um auf Grund ihrer Molmasse und ihres Blockverhältnisses Rückschlüsse und daraus eine Optimierung der Beschichtungspräparation vornehmen zu können. In den






folgenden Tabellen sind die Daten dieser Polymere zusammengestellt. Dabei sind die jeweiligen Molmassen und Anteile an funktionalen Blöcken angeben. Desweiteren werden die später verwendeten Piktogramme für die entsprechenden Polymere eingeführt. Die Gesamtlänge der Polymere entspricht dabei immer ihrer Molmasse im Bezug auf das größte Polymer (#2 PBA-*b*-PNIPAAm). Für die Pfropfcopolymere ist auf Grund ihrer breiten Molmassenverteilung nur ein Vergleich der Bilder untereinander sinnvoll. In den Piktogrammen sind immer Polymernummern angegeben, die eine Verwechslung der unterschiedlichen Polymere ausschließen soll. Die PB(M)A Blöcke der Polymerarchitekturen sind immer in blau dargestellt, PNIPAAm ist immer grau, PDMAEMA immer rot, wobei ein oktyliertes PoDMAEMA immer durch zusätzliche schwarze Striche gekennzeichnet ist, die dem entsprechenden methylierten PmDMAEMA fehlen. Ein oktyliertes und methyliertes PqDMAEMA ist zusätzlich durch den Namen unterhalb des Polymers im Piktogramm zu erkennen.

Tabelle 13. Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten NIPAAm-haltigen Polymerarchitekturen.

#### PNIPAAm

Bezeichnung	M <sub>n</sub> PNIPAAm (g/mol)	PDI (-)	Piktogramm
#1 PNIPAAm	32 900	1.15	#1  PNIPAAm

#### PBA-*b*-PNIPAAm

Bezeichnung	M <sub>n</sub> PBA (g/mol)	PDI (-)	M <sub>n</sub> Bcp (g/mol)	PDI (-)	PNIPAAm über <sup>1</sup> H- NMR (%)	Piktogramm
#2 PBA- <i>b</i> - PNIPAAm	15 000	1.56	49 800	1.16	57	#2  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm
#3 PBA- <i>b</i> - PNIPAAm	15 000	1.56	37 800	1.22	29	#3  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm
#4 PBA- <i>b</i> - PNIPAAm	7 500	1.62	37 500	1.18	57	#4  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm
#5 PBA- <i>b</i> - PNIPAAm	8 300	1.10	36 000	1.21	62	#5  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm
#6 PBA- <i>b</i> - PNIPAAm	3 900	1.14	25 000	1.13	51	#6  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm

**PBMA-*co*-PIniMer-*g*-PNIPAAm**

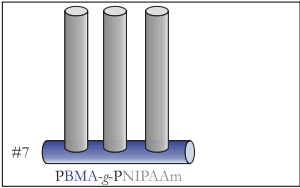
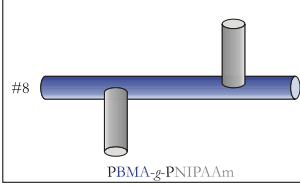
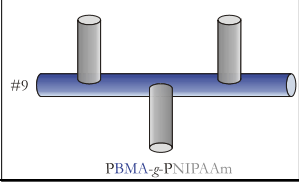







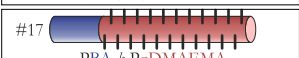
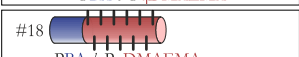
Bezeichnung	M <sub>n</sub> PBMA (g/mol)	% IniMer über <sup>1</sup> H- NMR	M <sub>n</sub> Gcp (g/mol)	M <sub>n</sub> PNIPAAm (g/mol) (Opferini)	PNIPAAm über <sup>1</sup> H- NMR (%)	Piktogramm
#7 PBMA- <i>g</i> - PNIPAAm	26 600	6	103 500	27 600	59	
#8 PBMA- <i>g</i> - PNIPAAm	46 500	1	115 200	11 000	31	
#9 PBMA- <i>g</i> - PNIPAAm	46 500	1	150 300		45	

Tabelle 14. Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten DMAEMA-haltigen Polymerarchitekturen.

**PDMAEMAq**

Bezeichnung	M <sub>n</sub> PDMA EMAq (g/mol)	PDI (-)	Oktyl- gruppen über <sup>1</sup> H- NMR (%)	Methyl- gruppen über <sup>1</sup> H- NMR (%)	Piktogramm
#10 PmDMAEMA	17 600	1.19	-	100	
#11 PqDMAEMA	23 400	1.22	91	9	

**PBA-*b*-PDMAEMAq**

Bezeichnung	M <sub>n</sub> PBA (g/mol)	PDI (-)	M <sub>n</sub> qBcp (g/mol)	PDI (-)	PDMA EMA über <sup>1</sup> H- NMR (%)	Oktyl- gruppen über <sup>1</sup> H- NMR (%)	Methyl- gruppen über <sup>1</sup> H- NMR (%)	Piktogramm
#12 PBA- <i>b</i> - PmDMAEMA	10 700*	-	27 500	1.40	63	-	100	
#13 PBA- <i>b</i> - PoDMAEMA	7 100	1.06	34 200	1.31	63	82	-	
#14 PBA- <i>b</i> - PqDMAEMA	7 100	1.06	34 500	1.31	63	82	18	
#15 PBA- <i>b</i> - PmDMAEMA	8 300	1.10	42 200	1.42	75	-	100	
#16 PBA- <i>b</i> - PoDMAEMA	8 300	1.10	56 700	1.42	75	78	-	
#17 PBA- <i>b</i> - PqDMAEMA	8 300	1.10	57 400	1.42	75	78	22	
#18 PBA- <i>b</i> - PqDMAEMA	4 800	1.08	31 600	1.28	69	84	16	

\*dieses Blockcopolymer wurde mit einem PDMAEMA Makroinitiator (M<sub>n</sub> = 10 000 g/mol, PDI = 1.19) synthetisiert, die angegebene Molmasse von PBA wurde berechnet über die Molmasse des entstandenen Blockcopolymers über GPC und die Zusammensetzung des Blockcopolymers bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR.

Tabelle 15. Übersicht über das in dieser Arbeit verwendete PBMA als Hauptkomponente der oberflächensegregierten Schichten.

<b>PBMA</b>		
Bezeichnung	$M_n$ PBMA (g/mol)	PDI (-)
PBMA	58 200/87 500	1.59/1.59

## 5.2 Charakterisierung der Polymere in Lösung

### 5.2.1 Bestimmung der CWC, der LCST und der CMC von NIPAAm-haltigen Polymeren


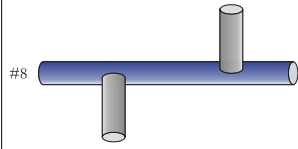
Die Charakterisierung der Polymere in Lösung diente vor allem dem Auffinden von Bedingungen, bei denen PSf- und PES-Filme erfolgreich mit PBA-*b*-PNIPAAm oder PBMA-*g*-PNIPAAm über die Methode des Adsorption/Entrapments funktionalisiert werden können. Hierfür sind die Voraussetzungen, dass eine Mischung von Wasser mit einem organischen Lösungsmittel gefunden werden muss, die in der Lage ist, zum einen das Funktionalisierungsagens, also die Polymerarchitektur, zu lösen und zum anderen den PSf- bzw. PES-Film anzuquellen, jedoch nicht aufzulösen. Zu Beginn dieser Arbeit lag der Fokus zunächst auf der erfolgreichen Funktionalisierung von PSf-Filmen. Nachdem ein Funktionalisierungsprotokoll für diese Filme gefunden worden war, wurden in einem anschließenden Schritt auch PSf-Membranen funktionalisiert (siehe 5.3.1.3). Im Vergleich dazu wurde das Funktionalisierungsprotokoll auch auf PES-Filme und -Membranen angewendet (siehe 5.3.1.2 und 5.3.1.3). Daher wird im Folgenden jedoch zunächst einmal das Vorgehen zur Auffindung von Funktionalisierungsbedingungen für PSf-Filme als Ausgangspunkt beschrieben.

Auf Basis von Arbeiten am Lehrstuhl, die eine Mischung von Ethanol und Wasser zur Funktionalisierung von Polystyrol mit unterschiedlichen PEG-*b*-PPG Blockcopolymeren beschreibt,<sup>[142]</sup> wurde auch in dieser Arbeit zunächst das Löslichkeitsverhalten von PBA-*b*-PNIPAAm und PBMA-*g*-PNIPAAm untersucht. Dazu wurde die kritische Wasserkonzentration (CWC) einer 1 Gew.-%igen Lösung des Polymers in Ethanol über Trübungsmessungen bestimmt. Wie in Tabelle 16 zu erkennen, wiesen das Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm und das Pfropfcopolymer #8 PBMA-*g*-PNIPAAm stark abweichende CWCs aus Ethanol auf. Die Löslichkeit des Blockcopolymers in einem Wasser-Ethanol-Gemisch war sehr gering, da die CWC mit 7 % Wasser sehr klein war. Im Gegensatz dazu wies das Pfropfcopolymer mit einer CWC von 37 % Wasser eine höhere Löslichkeit auf. Um eine bessere Löslichkeit des Blockcopolymers zu erzielen, wurde die CWC der beiden Polymerarchitekturen ebenfalls aus DMAc bestimmt. Hier konnte für beide Polymere eine vergleichbare CWC um 30 % Wasser gefunden werden (siehe Tabelle 16). Daher wurde im Folgenden eine Lösung zur Funktionalisierung von PSf-Filmen aus 25 Vol.-% wässrigem DMAc gewählt.

Die Blockcopolymere wurden weiteren kolloid-chemischen Untersuchungen in Lösung unterzogen. So wurde die kritische Mizellkonzentration von Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm in Wasser auf einen Wert, der kleiner 0.001 g/L war, bestimmt. Dies bestätigte die relativ schlechte Löslichkeit des Blockcopolymers in Wasser und unterstrich somit die Notwendigkeit der Zugabe von DMAc zur





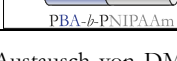
Funktionalisierungslösung nicht nur, um den PSf-Film leicht anzuquellen, sondern auch, um das Funktionalisierungsagenz zu lösen.

Tabelle 16. Kritische Wasserkonzentrationen über UV/Vis-Messungen von #4 PBA-*b*-PNIPAAm und #8 PBMA-*g*-PNIPAAm aus einer 1 Gew.-%igen EtOH- bzw. DMAc-Lösung.

	CWC aus 1 Gew.-% EtOH-Lösung (% H <sub>2</sub> O)	CWC aus 1 Gew.-% DMAc-Lösung (% H <sub>2</sub> O)
#4  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	7	34
#8  PBMA- <i>g</i> -PNIPAAm	31	27

Desweiteren wurde versucht, die Schalttemperatur der Block- und Pfropfcopolymere mittels temperaturabhängiger DLS zu bestimmen. Auf Grund der schlechten Löslichkeit der Polymere wurden diese zunächst in DMAc gelöst und anschließend wurde das Lösungsmittel in einer Dialyse gegen Wasser ausgetauscht. Die überstehende (meist trübe) Lösung wurde anschließend vermessen. Wie aus Tabelle 17 ersichtlich ist, konnte jedoch nur für die Blockcopolymere #4 und #6 eine LCST mittels DLS nachgewiesen werden. Für alle anderen Lösungen war die Signalintensität der Lösung zu gering. Dabei wiesen beide Polymere eine für PNIPAAm erwartete LCST von 32 °C auf. Jedoch konnte nur für das kleinste Blockcopolymer #6 eine reversible Schaltbarkeit nachgewiesen werden. Nachdem das Blockcopolymer #4 durch die Temperaturerhöhung über 32 °C einmal ausgefällt wurde, konnte es nicht erneut in Lösung gebracht werden und somit nicht noch einmal geschaltet werden (siehe Tabelle 17).

Tabelle 17. Kritische Mizellkonzentrationen (in H<sub>2</sub>O und 25 % DMAc) und LCST unterschiedlicher PBA-*b*-PNIPAAm.

	CMC in H <sub>2</sub> O (g/L)	LCST über DLS (°C)	Reversibilität	CMC in 25 % DMAc (g/L; μmol/L)
#2  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	-	n. a.*		-
#3  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	-	n. a.*		n. a.
#4  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	< 0.001	32	irreversibel	0.11; 2.8
#5  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	-	n. a.*		-
#6  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	-	32	reversibel	0.08; 9.6

\*nach Austausch von DMAc gegen H<sub>2</sub>O durch Dialyse kann in der überstehenden Lösung kein Signal in der DLS gemessen werden.

Abschließend wurden auch die CMCs der Blockcopolymere #4 und #6 PBA-*b*-PNIPAAm in einer 25 %igen wässrigen DMAc-Lösung bestimmt. Zu beachten ist hier, dass beide Polymere unter diesen Bedingungen nur löslich waren, wenn sie zunächst in DMAc gelöst wurden und anschließend die entsprechende Menge an Wasser zu der Lösung hinzugegeben wurde. Das Blockcopolymer #3 mit einem sehr geringen PNIPAAm-Anteil und auch alle Pfropfcopolymere lösten sich jedoch selbst unter diesen Bedingungen nicht (die Löslichkeit der Blockcopolymere #2 und #5 wurde nicht getestet).



Die bestimmten kritischen Mizellpunkte in 25 % DMAc lagen für beide Blockcopolymere #4 und #6 um ca. 0.1 g/L. Dies bedeutet, dass das kleinere Blockcopolymer #6 mit einer CMC von 9.6  $\mu\text{mol/L}$  eine höhere Löslichkeit unter diesen Bedingungen besaß als das Blockcopolymer #4 mit 2.8  $\mu\text{mol/L}$ .

### 5.2.2 Bestimmung der CMC und DLS-Messungen von quarternierten (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat-haltigen Polymeren (PDMAEMAq)

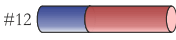
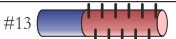

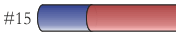
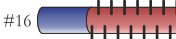
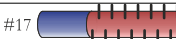


Ausgehend von den Ergebnissen, die bei der Untersuchung der Eigenschaften NIPAAm-haltiger Polymere in Lösung erhalten wurden (siehe 5.2.1), erfolgte die Charakterisierung der kolloid-chemischen Eigenschaften von DMAEMAq-haltigen Polymeren. Dafür wurde mit Hinblick auf die zu verwendenden Bedingungen zur Funktionalisierung von PSf-Filmen über den Adsorptions/Entrapment-Prozess zunächst eine 25 Vol.-%ige wässrige DMAc-Lösung der Polymere verwendet. Tabelle 18 fasst alle erhaltenen Ergebnisse zusammen. Für die kleineren Blockcopolymere konnten CMCs oberhalb von 1 g/L nachgewiesen werden, unabhängig davon, ob eine Quarternierung mit Methyljodid (#12) oder mit Oktylbromid und anschließend mit Methyljodid (#14) vorgenommen wurde. Ebenso wurde für das größere methylierte Blockcopolymer #15 eine CMC von 1.1 g/L gefunden. Die Fähigkeit, Mizellen auszubilden und somit hydrophobe Wechselwirkungen im Mizellkern einzugehen, könnte mit der Fähigkeit korrelieren, ebenfalls hydrophobe Wechselwirkungen mit der PSf-Oberfläche einzugehen, das heißt, an den PSf-Film zu adsorbieren. Jedoch war es wünschenswert, den besonderen Vorteil der Adsorptions/Entrapment-Methode auszunutzen, dass nur eine sehr geringe Menge an Funktionalisierungsagenz benötigt wird. Daher war das Ziel der weiteren Versuche, die CMC in 25 % DMAc herunterzusetzen, um so die Ausbildung hydrophober Wechselwirkungen auch bei niedrigeren Polymerkonzentrationen zu favorisieren. Dazu wurde den Lösungen NaCl zugesetzt, da bereits gezeigt wurde, dass dadurch kooperative Wechselwirkungen bei Polyelektrolyten verstärkt werden können.<sup>[143]</sup>

Zunächst konnte beobachtet werden, dass ein unterschiedliches Lösungsverhalten in Abhängigkeit von der Molmasse der Blockcopolymere auftrat. So waren die kleineren Blockcopolymere ( $M_n \sim 30\,000$  g/mol) unabhängig von ihrer Quarternierungsart (#12, #13 und #14) auch bei hohen Salzkonzentrationen von 0.5 mol/L löslich. Dabei trat bei diesen Polymere auch die gewünschte Reduzierung der CMC unterhalb von 1 g/L durch die Salzzugabe auf (siehe Tabelle 18). Im Gegensatz dazu waren die größeren Blockcopolymere ( $M_n \sim 50\,000$  g/mol) bei einer Salzkonzentration von 0.5 mol/L nicht mehr löslich. Zwar konnte durch die Herabsetzung der Salzkonzentration auf 0.025 mol/L die Löslichkeit dieser Polymere erhöht werden, jedoch wurde nur für das methylierte Blockcopolymer #15 eine CMC unterhalb von 1 g/L detektiert.

Zusätzlich wurde der hydrodynamische Durchmesser der Mizellen mittels DLS bestimmt (siehe Tabelle 18). Hierbei wurde deutlich, dass in 25 % DMAc (ohne Salzzugabe) lediglich die Polymere #12 PBA-*b*-PmDMAEMA und #16 PBA-*b*-PoDMAEMA einheitliche Strukturen aufwiesen, die mittels DLS ausgewertet werden konnten. Unter Salzzugabe änderte sich dieses Verhalten. Für die kleineren Blockcopolymere, die in 25 % DMAc mit 0.5 mol/L NaCl löslich waren, konnte für das methylierte Blockcopolymer #12 ein Durchmesser von 68 nm bestimmt werden, wohingegen das methylierte und

oktylierte Blockcopolymer #14 kleinere Aggregate von 38 nm aufwies. Für die größeren Blockcopolymeren (#15, #16 und #17) konnten ebenfalls starke Abhängigkeiten der hydrodynamischen Durchmesser von der Art der Quarternierung durch die Salzzugabe beobachtet werden.

Tabelle 18. Löslichkeit, kritische Mizellkonzentration und hydrodynamischer Durchmesser  $d_H$  (über DLS) unterschiedlicher PBA-*b*-PDMAEMAq.

	Löslichkeit (M NaCl)*	CMC in 25 % DMAc (g/L)	CMC in 25 % DMAc + NaCl (g/L)	$d_H$ in 25 % DMAc** (nm)	$d_H$ in 25 % DMAc + NaCl** (nm)
#12  PBA- <i>b</i> -PmDMAEMA	0.5	1.7	0.8	68	68
#13  PBA- <i>b</i> -PoDMAEMA	0.5	n. a.	0.3	_***	_***
#14  PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	0.5	1.2	0.8	_***	38
#15  PBA- <i>b</i> -PmDMAEMA	0.025	1.1	0.3	_***	51
#16  PBA- <i>b</i> -PoDMAEMA	0.025	n. a.	> 1	190	255
#17  PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	0.025	n. a.	>1	_***	18
#10  PmDMAEMA	0.5 und 0.025				
#11  PqDMAEMA	0.025				

\*alle Polymere sind in 25 Vol.-% DMAc löslich, die Löslichkeit in dieser Tabelle gibt die Löslichkeit in 25 Vol.-% DMAc und 75 Vol.-% der angegebenen NaCl-Lösung an;

\*\*Polymerkonzentration = 1 g/L;

\*\*\*hydrodynamischer Durchmesser nicht vorhanden, da zu hoher PDI (keine einheitlichen Aggregate vorhanden).

## 5.3 Beschichtungsverfahren

### 5.3.1 Funktionalisierung via Adsorption/Entrapment

#### 5.3.1.1 Funktionalisierung von PSf-Filmen mit NIPAAm-haltigen Polymeren

##### 5.3.1.1.1 Kontaktwinkelmessungen („sessile drop“)

Auf Basis der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Ergebnisse wurde für die Funktionalisierung der PSf-Filme 25 Vol.-% wässrige DMAc verwendet, um die Polymere zu lösen. Es wurden die Blockcopolymeren #4 und #6 PBA-*b*-PNIPAAm verwendet und das Homopolymer #1 PNIPAAm als Referenz. Dieses besitzt keinen PBA-Ankerblock und sollte somit eine geringere Tendenz haben, an den hydrophoben PSf-Film zu adsorbieren und zusätzlich weniger stark an diesen gebunden werden.

Zunächst wurden die gespincoateten PSf-Filme in eine Funktionalisierungslösung mit 0-1 g/L Polymerkonzentration für 18 h inkubiert. Anschließend erfolgten eine Spülung mit Milli-Q-Wasser und eine Trocknung im Ofen. Die so erhaltenen Schichten wurden mittels Messung des statischen und dynamischen „sessile drop“ Kontaktwinkels charakterisiert. Anschließend wurden die Schichten zur Testung der Stabilität der Funktionalisierung für vier Tage in Milli-Q-Wasser eingelegt, erneut gespült und getrocknet. Daraufhin wurden der statische und dynamische Kontaktwinkel nochmals gemessen. In Abbildung 61 sind die Ergebnisse der statischen Kontaktwinkel direkt nach der Modifizierung und nach

dem Stabilitätstest für die unterschiedlichen Polymere in Abhängigkeit der verwendeten Polymerkonzentration zu sehen.

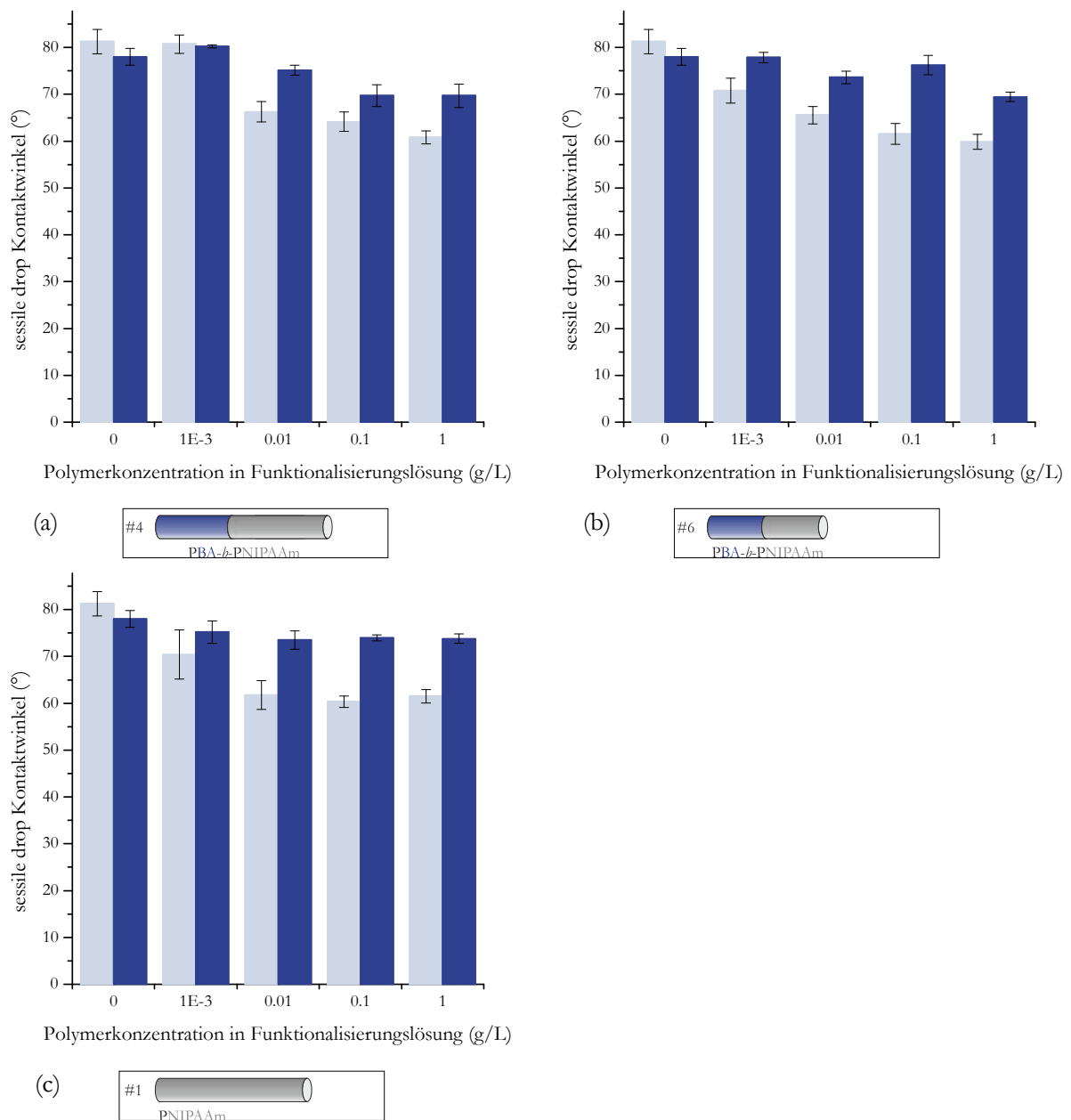


Abbildung 61. Kontaktwinkel („sessile drop“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung von PSf-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc mit NIPAAm-haltigen Polymeren (a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm), (b) #6 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 25\,000$  g/mol, 51 % PNIPAAm) und (c) #1 PNIPAAm ( $M_n = 32\,900$  g/mol): ■ direkt nach der Funktionalisierung; ■ nach 4 Tagen in Wasser.

Dabei ist zunächst zu erkennen, dass die Kontaktwinkel direkt nach der Funktionalisierung mit steigender Polymerkonzentration (0.001 g/L bis 1 g/L) für beide Blockcopolymere sanken. Dies bedeutet, dass das hydrophile PNIPAAm an die Oberfläche adsorbiert wurde und somit ihre Benetzungseigenschaften veränderte. Für das Homopolymer wurde ebenfalls eine Adsorption an die Oberfläche mittels Kontaktwinkel nachgewiesen. Diese wies jedoch eine geringere Abhängigkeit von der verwendeten Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung auf. Für eine Konzentration von 0.01 g/L bis 1 g/L konnten Kontaktwinkel um die  $61^\circ$  gemessen werden, die für die Blockcopolymere nur bei einer Konzentration von 1 g/L erhalten wurden.

Die Kontaktwinkel, die nach Einlegen der Schichten in Milli-Q-Wasser für vier Tage gemessen wurden, waren für alle Schichten höher als die Kontaktwinkel, die direkt nach der Funktionalisierung gemessen wurden. Dies kann vor allem auf eine Desorption des Funktionalisierungsagenses zurückgeführt werden. Dadurch wurde das darunterliegende hydrophobe PSf wieder freigelegt und gewann somit wieder mehr Einfluss auf die Benetzbarkeit der Schichten. Jedoch waren Unterschiede in dem Grad der Änderung der Kontaktwinkel bemerkbar. Die Eigenschaften der mit dem Homopolymer #1 funktionalisierten PSf-Filme glichen nach vier Tagen in Wasser wieder denen von reinem PSf (vergleiche Abbildung 61 (c), 0 g/L Polymerkonzentration). Im Gegensatz dazu konnte vor allem für das Blockcopolymer #4 noch ein leicht hydrophilerer Charakter der funktionalisierten PSf-Schicht im Vergleich zu reinem PSf nachgewiesen werden. Der Einfluss des Ankerblocks auf die Funktionalisierung war somit klar sichtbar.

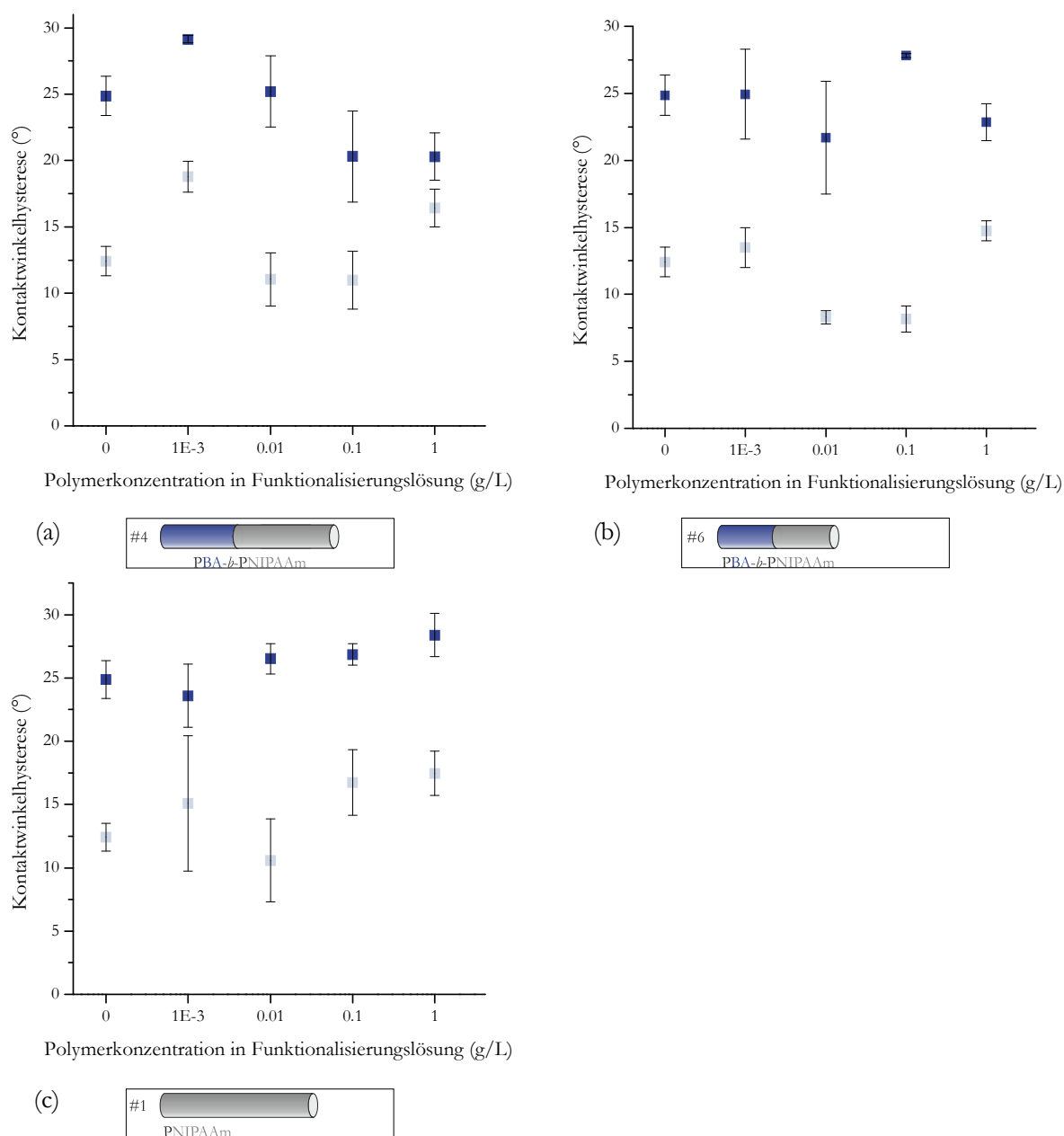


Abbildung 62. Kontaktwinkelhysterese („sessile drop“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung von PSf-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc mit NIPAAm-haltigen Polymeren (a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm), (b) #6 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 25\,000$  g/mol, 51 % PNIPAAm) und (c) #1 PNIPAAm ( $M_n = 32\,900$  g/mol): ■ direkt nach der Funktionalisierung; ■ nach 4 Tagen in Wasser.

Vergleichend zu den statischen Kontaktwinkeln wurden auch dynamische Kontaktwinkel gemessen und aus der Differenz des Vorrück- und des Rückzugswinkels die Hysterese bestimmt. Die in Abbildung 62 dargestellten Werte geben ein weniger klares Bild wieder als die Werte der statischen Kontaktwinkel. So können die Hysteresenwerte direkt nach der Funktionalisierung weniger stark von denen, die für reines PSf erhalten werden, unterschieden werden. Für die Blockcopolymere #4 und #6 PBA-*b*-PNIPAAm konnte vor allem bei höheren Polymerkonzentrationen in der Funktionalisierungslösung eine Absenkung der Hysterese gemessen werden. Das Homopolymer #1 PNIPAAm hingegen wies höhere Hysteresenwerte auf, die vor allem mit höheren Standardabweichungen versehen waren. Dies ließ auf einen höheren Grad der Inhomogenität der mit Homopolymer funktionalisierten Schichten schließen.

Die Hysteresenwerte, die gemessen wurden, nachdem die funktionalisierten Schichten für vier Tage in Wasser gelagert wurden, wiesen den gleichen Trend auf, der auch schon für die statischen Kontaktwinkel beobachtet wurde. Das Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm wies die am deutlichsten von reinem PSf-Filmen abweichende Hysterese auf. Dies bedeutet, dass sowohl mit der statischen als auch der dynamischen Methode des „sessile drop“ Kontaktwinkels gezeigt werden konnte, dass die Modifizierungseffizienz und Stabilität für das größere Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm am größten war.

#### 5.3.1.1.2 Kontaktwinkelmessungen („captive bubble“)

Zur Charakterisierung der Funktionalität der erhaltenen Schichten wurde die Methode der „captive bubble“ Kontaktwinkelmessung verwendet. Hierbei wird die funktionalisierte Schicht in Wasser gegeben und der Kontaktwinkel, der mit einer Luftblase ausgebildet wird, gemessen. Durch Veränderung der Wassertemperatur von Raumtemperatur (20 °C) auf 40 °C wurde eine Schaltung der PNIPAAm-Ketten vorgenommen. Die temperaturabhängigen Kontaktwinkel wurden direkt nach der Funktionalisierung und nach Lagerung der Schichten für vier Tage in Milli-Q-Wasser gemessen und die Ergebnisse sind in Abbildung 63 dargestellt. Zunächst einmal war ein Trend der Funktionalisierungseffizienz direkt nach der Funktionalisierung in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration zu beobachten, der dem über die Methode des „sessile drop“ Kontaktwinkels entgegengesetzt war. Über die „captive bubble“ Methode konnte für das Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm ab einer Polymerkonzentration von 0.01 g/L ein Kontaktwinkel um 53° gemessen werden. Dieser veränderte sich mit steigender Polymerkonzentration nicht mehr. Für das Blockcopolymer #6 PBA-*b*-PNIPAAm konnte der gleiche Trend mit dem niedrigeren Kontaktwinkel um 47° nachgewiesen werden. Zu beachten ist, dass eine CMC um 0.1 g/L für beide Blockcopolymere in 25 % DMAc nachgewiesen werden konnte. Im Gegensatz dazu wiesen die mit dem Homopolymer #1 PNIPAAm funktionalisierten Schichten einen niedrigeren Kontaktwinkel bei höheren Polymerkonzentrationen auf.

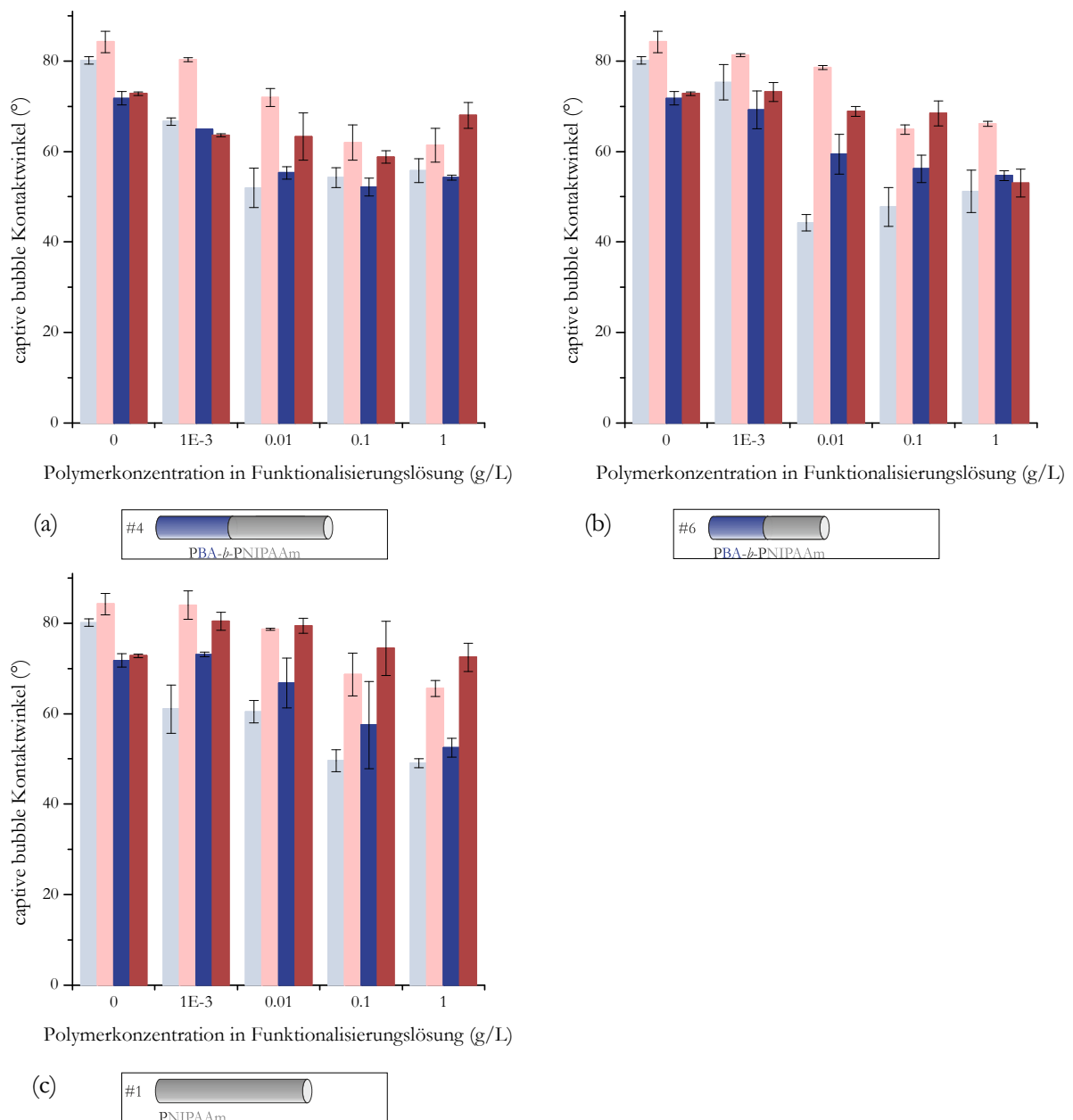


Abbildung 63. Kontaktwinkel („captive bubble“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung von PSF-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAC mit NIPAAm-haltigen Polymeren (a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm), (b) #6 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 25\,000$  g/mol, 51 % PNIPAAm) und (c) #1 PNIPAAm ( $M_n = 32\,900$  g/mol): ■ direkt nach der Funktionalisierung bei 20 °C; ■ direkt nach der Funktionalisierung bei 40 °C; ■ nach 4 Tagen in Wasser bei 20 °C; ■ nach 4 Tagen in Wasser bei 40 °C.

Für alle funktionalisierten Schichten konnte ein erhöhter Kontaktwinkel bei 40 °C nachgewiesen werden im Vergleich zu dem bei 20 °C. Der reine, nicht funktionalisierte PSf-Film wies gleiche Kontaktwinkel bei beiden Temperaturen auf. Dies bedeutet, dass der Kontaktwinkelunterschied der funktionalisierten Schichten auf die Anwesenheit von PNIPAAm und den Phasenübergang bei 32 °C zurückgeführt werden konnte. Der Grad der Schaltbarkeit, das heißt, der Unterschied der Kontaktwinkel bei 20 °C und bei 40 °C, war für das Blockcopolymer #6 größer als für das Blockcopolymer #4.

Betrachtet man anschließend die Kontaktwinkel bei 20 °C direkt nach der Funktionalisierung und nach vier Tagen in Wasser, so ist zu erkennen, dass die mit Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm funktionalisierten Schichten unabhängig von der verwendeten Polymerkonzentration exakt die gleiche Benetzbarkeit aufwiesen. Dies stimmt mit den getroffenen Aussagen über die „sessile drop“ Methode

überein. Das Blockcopolymer #6 PNIPAAm-*b*-PBA wies zwar eine erhöhte Funktionalisierungseffizienz auf, jedoch war diese nicht stabil. Die erhaltenen Kontaktwinkel nach Lagerung in Wasser ließen auf eine Desorption des Blockcopolymers schließen. Ebenso war das Homopolymer #1 PNIPAAm nicht fest an die PSf-Schicht gebunden und desorbierte durch Lagerung in Wasser.

Zu beobachten ist jedoch, dass, obwohl für #1 und #6 keine stabile Funktionalisierung nachzuweisen war, alle funktionalisierten Schichten (auch die mit #4 funktionalisierte) noch genügend PNIPAAm an der Oberfläche aufwiesen, dass eine Schaltbarkeit erhalten blieb. Nahezu alle Schichten wiesen auch nach vier Tagen in Wasser einen höheren Kontaktwinkel bei 40 °C als bei 20 °C auf. Besonders hervorzuheben ist, dass die Schaltbarkeit der Schichten reversibel war.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass auf Basis der „sessile drop“ und „captive bubble“ Kontaktwinkelmessungen übereinstimmend gesagt werden kann, dass für das Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm eine stabile Funktionalisierung von PSf-Filmen erzielt werden konnte und die so erhaltenen Schichten auch nach vier Tagen Lagerung in Wasser eine Schaltbarkeit um 32 °C aufwiesen.

### 5.3.1.2 Funktionalisierung von PES-Filmen mit NIPAAm-haltigen Polymeren

#### 5.3.1.2.1 Kontaktwinkelmessungen („sessile drop“)

In Kapitel 5.3.1.1 wurde das Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm als das Polymer identifiziert, das mittels Adsorption/Entrapment aus 25 Vol.-% wässriger DMAc zu einer stabilen Funktionalisierung von PSf-Filmen führt und diesen temperatur-schaltbare Eigenschaften verleiht. Daher wurde zur Funktionalisierung von PES-Filmen eben dieses Blockcopolymer und das Homopolymer #1 PNIPAAm als Referenz verwendet.

Das Vorgehen entsprach exakt dem für die Funktionalisierung der PSf-Filme beschriebenen. Die gespincoateten PES-Filme wurden für 18 h in Funktionalisierungslösungen mit unterschiedlichen Polymerkonzentrationen inkubiert, gewaschen, getrocknet und mittels Kontaktwinkel charakterisiert. Nach Lagerung der Schichten für vier Tage in Wasser wurden sie erneut gespült, getrocknet und nochmals charakterisiert.

In Abbildung 64 sind die Ergebnisse der statischen „sessile drop“ Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der verwendeten Polymerkonzentration direkt nach der Funktionalisierung und nach vier Tagen Lagerung in Wasser dargestellt. Für das Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm war direkt nach der Funktionalisierung der Trend zu beobachten, dass ab einer Polymerkonzentration von 0.001 g/L Polymer in der Funktionalisierungslösung ein Kontaktwinkel um 62° erhalten wurde. Dieser konnte auch durch Erhöhung der Polymerkonzentration nicht mehr erniedrigt werden. Im Gegensatz dazu wies das Homopolymer #1 PNIPAAm mit erhöhter Polymerkonzentration eine erhöhte Hydrophilie der Oberfläche, das heißt einen kleineren Kontaktwinkel auf. Der kleinste Wert der dieses Kontaktwinkels entsprach mit 62° den Werten, die mit #4 PBA-*b*-PNIPAAm erhalten wurden.

Die Kontaktwinkelmessungen aller funktionalisierten Filme nach Lagerung für vier Tage in Wasser deuteten auf eine Desorption des Funktionalisierungsagenses hin. Sowohl für das Blockcopolymer als auch für das Homopolymer konnte Kontaktwinkel nachgewiesen werden, die denen von reinem PES entsprachen.

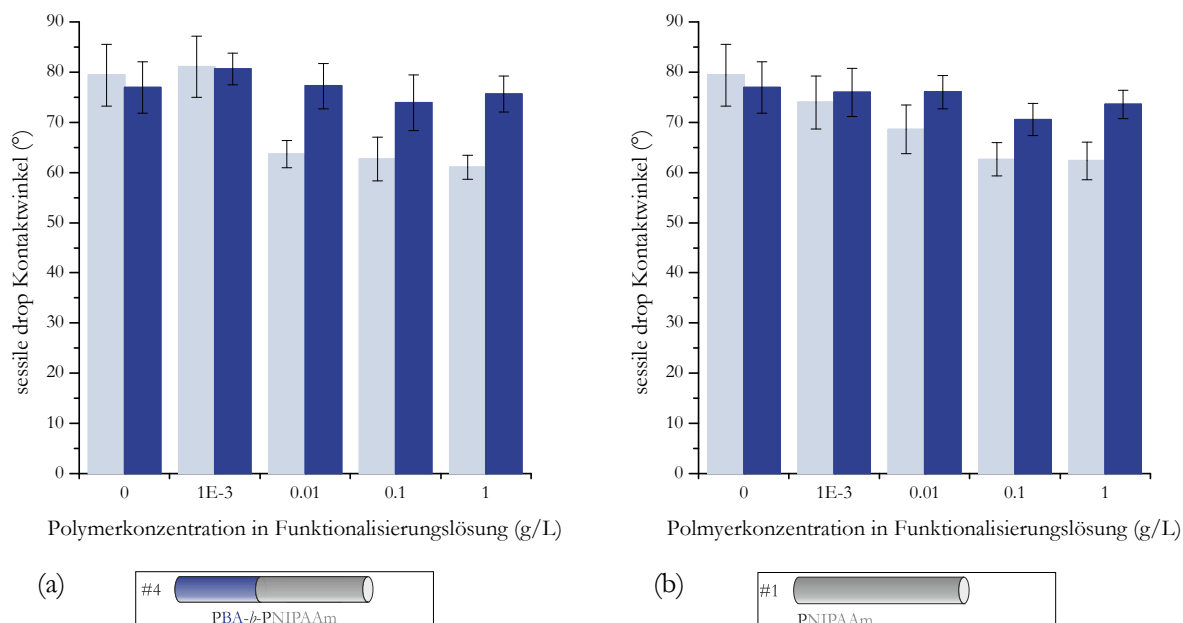


Abbildung 64. Kontaktwinkel („sessile drop“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung von PES-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAC mit NIPAAm-haltigen Polymeren (a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) und (b) #1 PNIPAAm ( $M_n = 32\,900$  g/mol): ■ direkt nach der Funktionalisierung; ■ nach 4 Tagen in Wasser.

Zusätzlich zu den statisch durchgeführten Kontaktwinkelmessungen wurden auch dynamische Kontaktwinkel und daraus die Hysterese bestimmt. Hier war eine weniger klare Differenzierung zwischen den verwendeten Polymeren möglich (siehe Abbildung 65).

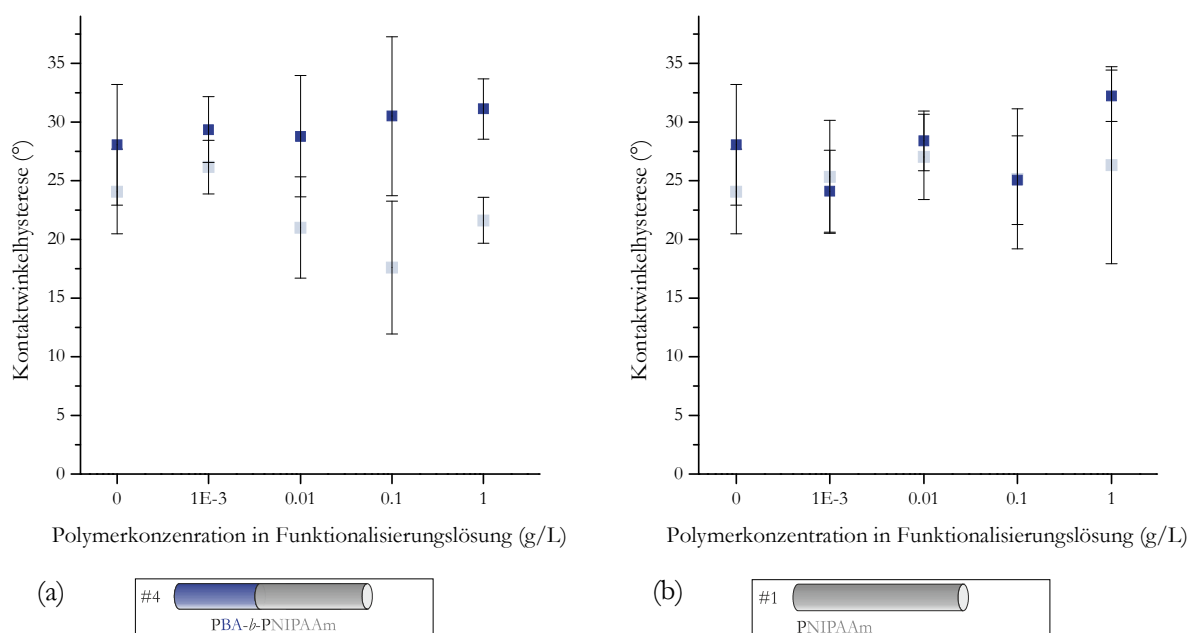


Abbildung 65. Kontaktwinkelhysterese („sessile drop“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung von PES-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAC mit NIPAAm-haltigen Polymeren (a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) und (b) #1 PNIPAAm ( $M_n = 32\,900$  g/mol): ■ direkt nach der Funktionalisierung; ■ nach 4 Tagen in Wasser.



Die Kontaktwinkelhysteresen für die mit dem Homopolymer #1 funktionalisierten Schichten wiesen alle sehr ähnliche Werte zu reinem PES auf. Im Gegensatz dazu konnte für das Blockcopolymer direkt nach der Funktionalisierung eine Erniedrigung der Kontaktwinkelhysterese für Polymerkonzentrationen größer als 0.01 g/L gemessen werden. Jedoch stiegen diese nach der Lagerung für vier Tage in Wasser wieder auf Werte an, die denen von reinem PES vergleichbar waren.

### 5.3.1.2.2 Kontaktwinkelmessungen („captive bubble“)

Zur Testung der Temperaturschaltbarkeit der funktionalisierten PES-Filme, wurden temperaturabhängige „captive bubble“ Kontaktwinkel bestimmt. Zunächst zeigte ein Vergleich der Kontaktwinkel bei 20 °C direkt nach der Funktionalisierung, dass für beide Polymere (#4 PBA-*b*-PNIPAAm und #1 PNIPAAm) ab einer Polymerkonzentration von 0.01 g/L eine Erhöhung dieser Konzentration zu gleichbleibenden Kontaktwinkeln führte (siehe Abbildung 66). Desweiteren wiesen beide Polymere unabhängig von der verwendeten Polymerkonzentration erhöhte Kontaktwinkel bei 40 °C im Vergleich zu denen bei 20 °C auf. Dies bedeutet, dass die Funktionalisierung den PES-Filmen schaltbare Eigenschaften verlieh.

Vergleicht man die Kontaktwinkel bei 20 °C direkt nach der Funktionalisierung und nach Lagerung für vier Tage in Wasser, so ist zu erkennen, dass sowohl für das Blockcopolymer #4 als auch das Homopolymer #1 vergleichbare Werte erhalten wurden. Diese bedeutet, dass beide Funktionalisierungen zumindest nach vier Tagen stabil waren. Ebenso blieb die Temperaturschaltbarkeit erhalten und diese ist somit auch reversibel.

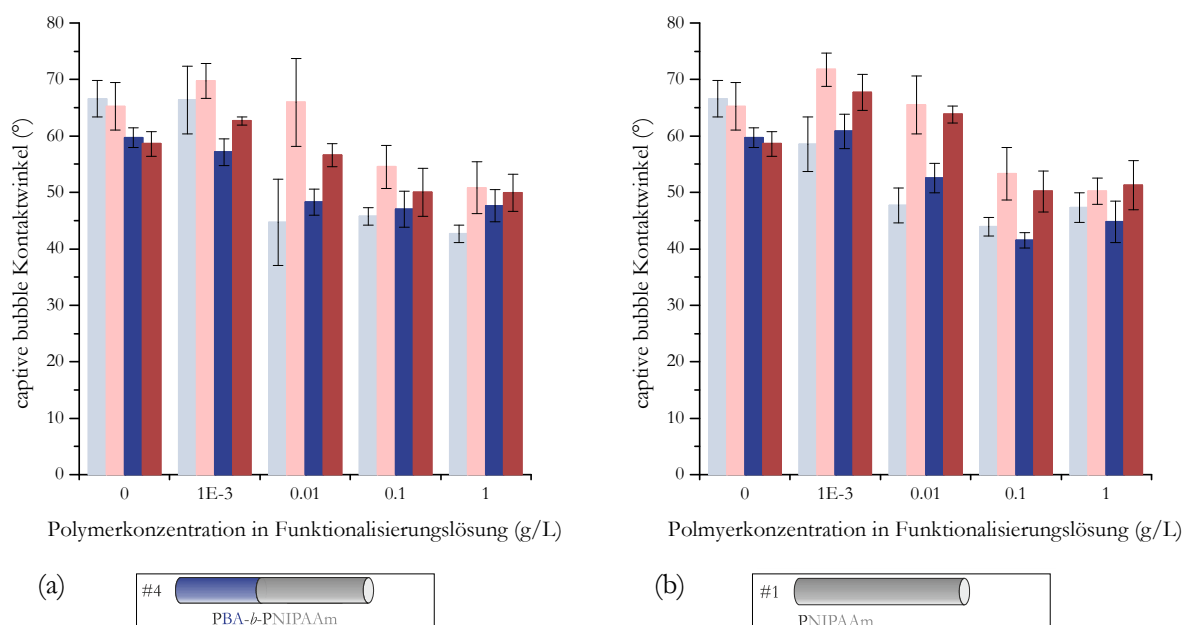


Abbildung 66. Kontaktwinkel („captive bubble“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung von PES-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAC mit NIPAAm-haltigen Polymeren (a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) und (b) #1 PNIPAAm ( $M_n = 32\,900$  g/mol): ■ direkt nach der Funktionalisierung bei 20 °C; ■ direkt nach der Funktionalisierung bei 40 °C; ■ nach 4 Tagen in Wasser bei 20 °C; ■ nach 4 Tagen in Wasser bei 40 °C.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass PES-Filme sowohl mit dem Homopolymer #1 PNIPAAm als auch mit dem Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm mit geringen Polymerkonzentration von 0.01 g/L über Adsorption/Entrapment aus 25 Vol.-% DMAC funktionalisiert werden konnten. Mit

beiden Polymeren konnte PES eine langzeitstabile Funktionalisierung mit temperatur-responsiven Eigenschaften verliehen werden, die allerdings nur mit der „captive bubble“ Methode eindeutig nachgewiesen werden konnte.

### 5.3.1.3 Funktionalisierung von PSf- und PES-MF-Membranen mit NIPAAm-haltigen Polymeren

Auf Basis der in Kapitel 5.3.1.1 und 5.3.1.2 beschriebenen Ergebnisse zur erfolgreichen Funktionalisierung von gespincoateten PSf- und PES-Filmen mit NIPAAm-haltigen Polymeren, wurde getestet, ob die Methode des Adsorption/Entrapments auch für kompliziertere Oberflächenstrukturen angewendet werden kann. Dazu wurden als Substrate Mikrofiltrationsmembranen (MF-Membranen) aus PSf mit der nominellen Porengröße von 0.1  $\mu\text{m}$  und 0.2  $\mu\text{m}$  oder aus PES mit einer nominellen Porengröße von 0.2  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Funktionalisierung der Membranen erfolgte analog der für die entsprechenden Filme beschriebenen. Die Membranen wurden in einer Lösung bestehend aus 0.1 g/L Blockcopolymer #4 oder #6 PBA-*b*-PNIPAAm in 25 Vol.-% DMAc für 18 h inkubiert, in Milli-Q-Wasser gewaschen und anschließend charakterisiert.

Zunächst wurde untersucht, inwieweit eine 25 Vol.-% wässrige DMAc-Lösung (ohne Polymer) einen Einfluss auf die Porenstruktur besitzt. Dazu wurden zum einen der Gewichtsunterschied und zum anderen die Permeabilität vor und nach 18 stündiger Inkubation in dieser Lösung untersucht. Die Ergebnisse für die drei unterschiedlichen Membranen sind in Abbildung 67 zusammengefasst.

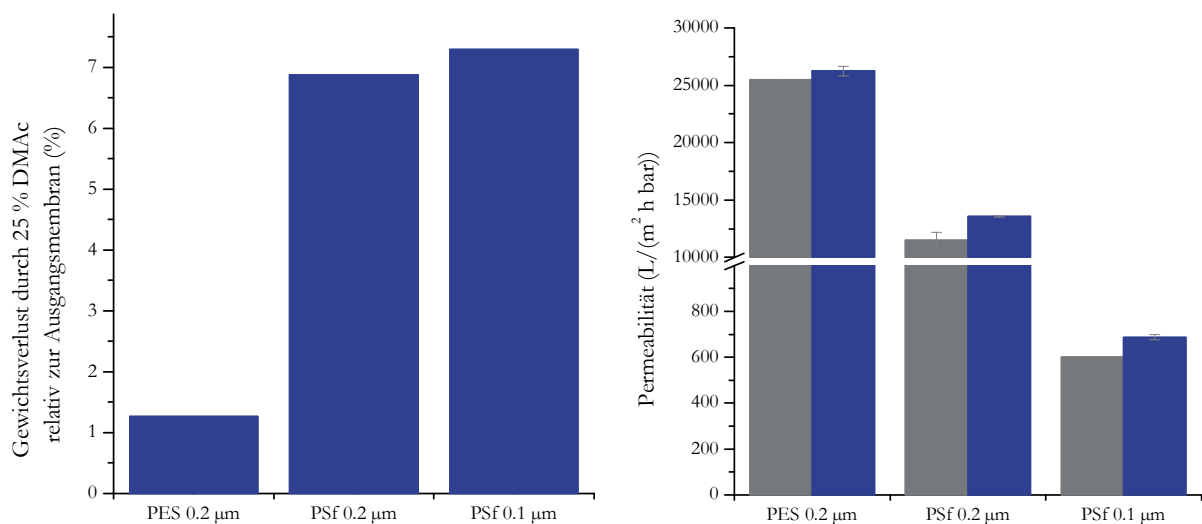


Abbildung 67. Einfluss einer 25 % DMAc-Lösung auf das Gewicht und die Permeabilität der PES- und PSf-MF-Ausgangsmembranen: ■ Ausgangsmembran; ■ Membran für 18 h in 25 % DMAc eingelegt.

Alle Membranen wiesen durch die Lagerung einen Gewichtsverlust auf. Dabei wiesen beide PSf-Membranen einen vergleichbaren Verlust von ca. 7 % auf, wohingegen die PES-Membran einen wesentlich geringeren Verlust um 1 % zeigte. Diese Verluste an Substratpolymer oder während des Herstellungsprozesses hinzugefügten Additiven ließen sich auch in einem Anstieg der Permeabilität nach der Inkubation in 25 % DMAc für alle Membranen erkennen. Hierbei zeigte die PES-Membran, wie erwartet, einen geringeren Permeabilitätszuwachs als die beiden PSf-Membranen. Desweiteren ist

Abbildung 67 zu entnehmen, dass die PES- und die PSf-Membranen trotz des gleichen nominellen Porendurchmessers von  $0.2\ \mu\text{m}$  unterschiedliche Permeabilitäten aufwiesen. Insgesamt wurden der Gewichtsverlust und die Permeabilitätsänderungen als gering eingeschätzt, so dass die verwendeten Bedingungen beibehalten wurden.

Im nächsten Schritt wurden der 25 %igen DMAc-Lösung die NIPAAm-haltigen Blockcopolymere #4 und #6 unterschiedlicher Molmasse in  $0.1\ \text{g/L}$  zugesetzt. Aus den in Kapitel 5.3.1.1 und 5.3.1.2 beschriebenen Ergebnissen konnte gesehen werden, dass bei dieser Konzentration eine erfolgreiche Funktionalisierung der Filme stattfand und eine weitere Erhöhung der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung wenig Einfluss auf die Funktionalisierungseffizienz besaß. Allerdings wurde auf Grund der wesentlich höheren Oberfläche der Membranen das gesamte Volumen der Funktionalisierungslösung erhöht, um eine Abreicherung des Polymers aus der Lösung zu vermeiden.

Die Funktionalisierung der Membranen wurde gravimetrisch und über die Messung der Permeabilität verfolgt (siehe Abbildung 68). Es ist zu erkennen, dass nur die PSf-Membran mit einem nominellen Porendurchmesser von  $0.2\ \mu\text{m}$  eine Verringerung des Gewichtsverlustes durch die Funktionalisierung erfuhr. Dies bedeutet, dass sowohl das Polymer #4 als auch #6 an die Membran adsorbierte und diese somit an Gewicht gewann. Diese Zunahme war jedoch nicht so stark ausgeprägt, als dass der gesamte Gewichtsverlust durch die 25 % DMAc ausgeglichen wurde. Für die PSf-Membran mit  $0.2\ \mu\text{m}$  Porendurchmesser war die Anlagerung des kleineren Blockcopolymers #6 PBA-*b*-PNIPAAm effektiver als die des größeren Blockcopolymer #4, da hier der Gewichtsverlust am geringsten war. Für die beiden anderen Membranen konnte sogar ein Zuwachs des Gewichtsverlustes beobachtet werden, der jedoch auf den großen Fehler dieser Methode bei sehr geringen Mengen zurückgeführt werden sollte.

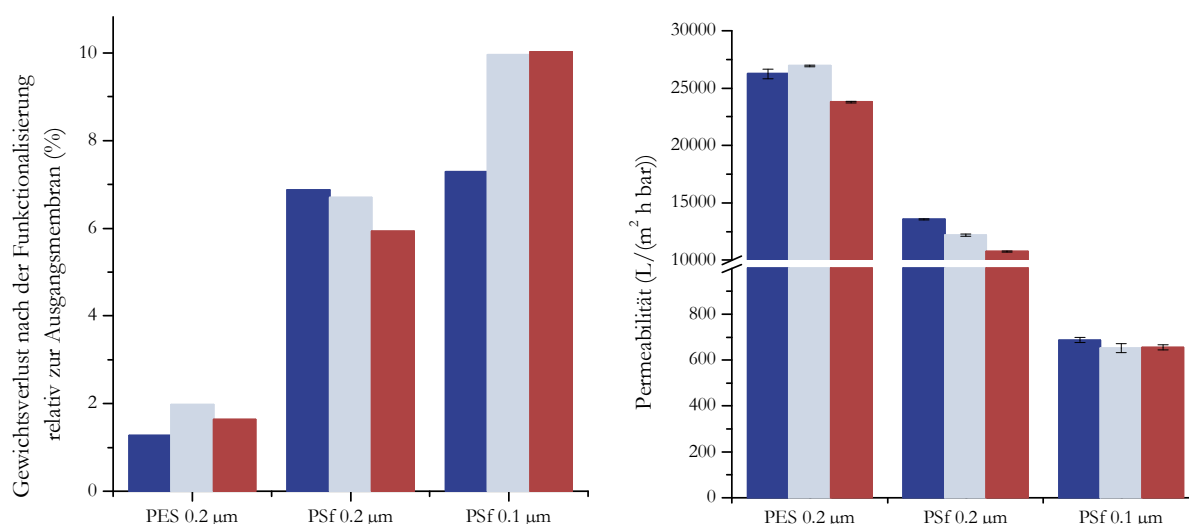


Abbildung 68. Gewichtsverlust und Permeabilitätsänderung von PES- und PSf-MF-Membranen durch Funktionalisierung mit PBA-*b*-PNIPAAm: ■ 25 % DMAc; ■ #4 PBA-*b*-PNIPAAm (37 500 g/mol, 57 % PNIPAAm)  $0.1\ \text{g/L}$  in 25 % DMAc; ■ #6 PBA-*b*-PNIPAAm (25 000 g/mol, 51 % PNIPAAm)  $0.1\ \text{g/L}$  in 25 % DMAc.

Ähnliche Aussagen können durch die Bestimmung der Permeabilitäten getroffen werden. Die PES- und PSf-Membranen mit einem Porendurchmesser von  $0.2\ \mu\text{m}$  wiesen für eine Funktionalisierung mit dem Blockcopolymer #6 eine deutlich verringerte Permeabilität auf als die entsprechenden Membranen, die nur in 25 % DMAc eingelegt wurden. Dies kann durch die Adsorption des PBA-*b*-PNIPAAms an die

Porenwände und die daraus resultierende Porenverkleinerung erklärt werden. Die PSf-Membran mit 0.2 µm Porendurchmesser wies auch für das Blockcopolymer #4 eine verringerte Permeabilität auf, wobei der Effekt geringer ist als für das Blockcopolymer #6. Alle anderen funktionalisierten Membranen wiesen nur geringe Abweichungen in der Permeabilität im Vergleich zu der entsprechenden in 25 % DMAc eingelegten Membran auf.

In einem letzten Schritt wurde durch temperaturabhängige Permeabilitätsmessungen versucht, die Funktionalität der Membranen zu charakterisieren. Bei Raumtemperatur sollte das adsorbierte PNIPAAm im PBA-*b*-PNIPAAm in einem gequollenen Zustand vorliegen und dadurch die Poren verengen. Erhöht man nun die Wassertemperatur auf 37 °C, das heißt oberhalb der Schalttemperatur von PNIPAAm bei 32 °C, so sollte das PNIPAAm kollabieren. Dadurch sollte der Porenverengungseffekt geringer werden und somit die Permeabilität steigen. Abbildung 69 zeigt, dass dieser Effekt vor allem für die mit Blockcopolymer #6 PBA-*b*-PNIPAAm funktionalisierten PSf-Membranen beobachtet werden konnte. Hier sind die relativen Flüsse aufgetragen, um den temperaturabhängigen Einfluss der Viskosität von Wasser vernachlässigen zu können. Wie zu erkennen ist, konnte für die mit #6 funktionalisierten Membranen immer ein erhöhter Fluss bei 37 °C nachgewiesen werden. Der Unterschied war für die PSf-Membranen stärker ausgeprägt als für die PES-Membran.

Die Funktionalisierung mit Blockcopolymer #4 führte zu geringeren Unterschieden der Permeabilität in Abhängigkeit von der Temperatur. Für die PES-Membran konnte sogar nahezu kein Unterschied beobachtet werden.

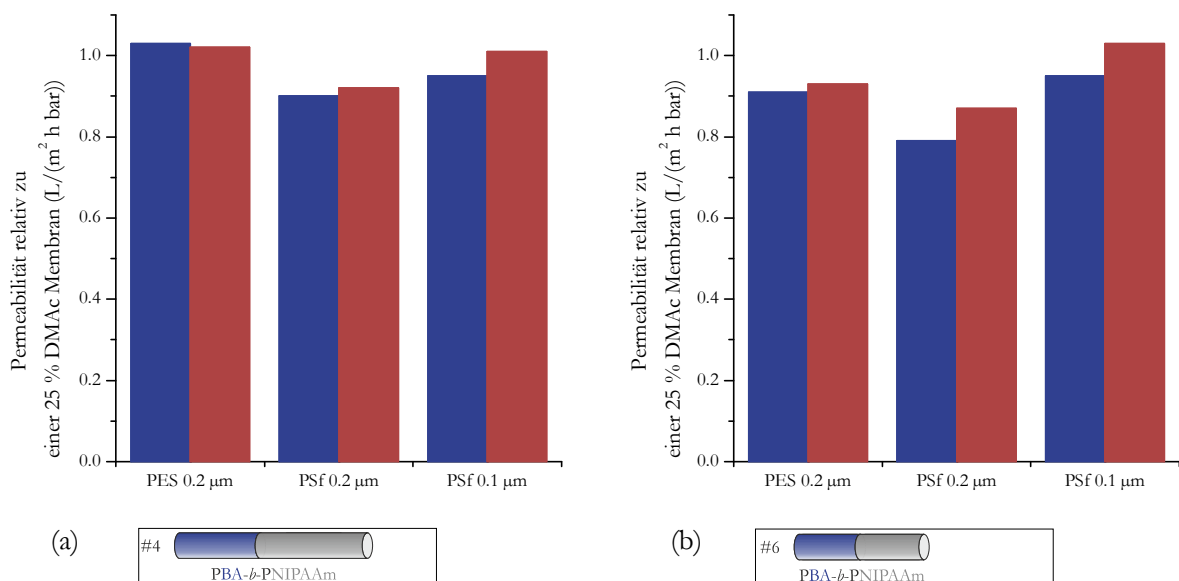


Abbildung 69. Temperaturabhängige Permeabilität relativ zu einer für 18 h in 25 % DMAc eingelegten Membran für funktionalisierte PES- und PSf-MF-Membranen mit PBA-*b*-PNIPAAm (a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) und (b) #6 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 25\,000$  g/mol, 51 % PNIPAAm): ■ bei 23 °C; ■ bei 37 °C.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Funktionalisierung auch komplizierter Oberflächengeometrien wie Membranstrukturen über den Adsorptions/Entrapment-Prozess erfolgreich war. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Funktionalisierung von PSf-Membranen im Gegensatz zu PES-Membranen effektiver verlief und dabei ein kleineres Blockcopolymer den Membranen einen höheren Grad an Funktionalität verlieh.

### 5.3.1.4 Funktionalisierung mit DMAEMAq-haltigen Polymeren

#### 5.3.1.4.1 Kontaktwinkelmessungen („sessile drop“)

Die Funktionalisierung von gespincoateten PSf-Filmen mit DMAEMAq-haltigen Polymeren erfolgte nach dem gängigen Präparationsprotokoll. Die Filme wurden für 18 h in eine Lösung mit variierender Polymerkonzentration (0.001 g/L-1 g/L) aus 25 % DMAc (und entsprechender Salzkonzentration) eingelegt, anschließend mit Milli-Q-Wasser gespült, getrocknet und charakterisiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse so dargestellt, dass immer die erhaltenen Werte für die gleichen Salzkonzentrationen verglichen werden. Da die Löslichkeit bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen von der Molmasse der Polymere abhing (siehe 5.2.2), werden die Ergebnisse der Polymere mit geringerer Molmasse in Abhängigkeit von der Quarternierungsart bei einer Salzkonzentration von 0.5 mol/L verglichen und die der Polymere mit höherer Molmasse bei einer Salzkonzentration von 0.025 mol/L.

Zunächst wurde der Adsorptions/Entrapment-Prozess in 25 % DMAc, das heißt ohne Salzzugabe angewendet und die Funktionalisierung wurde über den statischen „sessile drop“ Kontaktwinkel bestimmt. Wie aus Abbildung 70 ersichtlich, konnten nur geringe Unterschiede der Kontaktwinkel der funktionalisierten PSf-Schichten für beide Blockcopolymere und das Homopolymer im Vergleich zu reinem PSf erhalten werden. Der größte Unterschied konnte für das methylierte Blockcopolymer #12 PBA-*b*-PmDMAEMA bei hohen Polymerkonzentrationen von 1 g/L in 25 % DMAc detektiert werden.

Durch die Zugabe von Salz zur Funktionalisierungslösung (25 % DMAc + 0.5 M NaCl) konnte vor allem für das oktylierte und methylierte Blockcopolymer #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ab Polymerkonzentration von 0.01 g/L in der Funktionalisierungslösung ein deutlicherer Unterschied des Kontaktwinkels im Vergleich zu reinem PSf erhalten werden. Die Ablagerung des kationischen Polymers an der Oberfläche führte zu einem hydrophileren, das heißt niedrigerem Kontaktwinkel. Der positive Einfluss des Salzes auf die Ablagerung des methylierten Blockcopolymers #12 PBA-*b*-PmDMAEMA war ebenfalls zu erkennen, jedoch weniger deutlich. Das methylierte Homopolymer #10 PmDMAEMA wies die geringsten Änderungen des Kontaktwinkels in Abhängigkeit von der Salzzugabe auf.

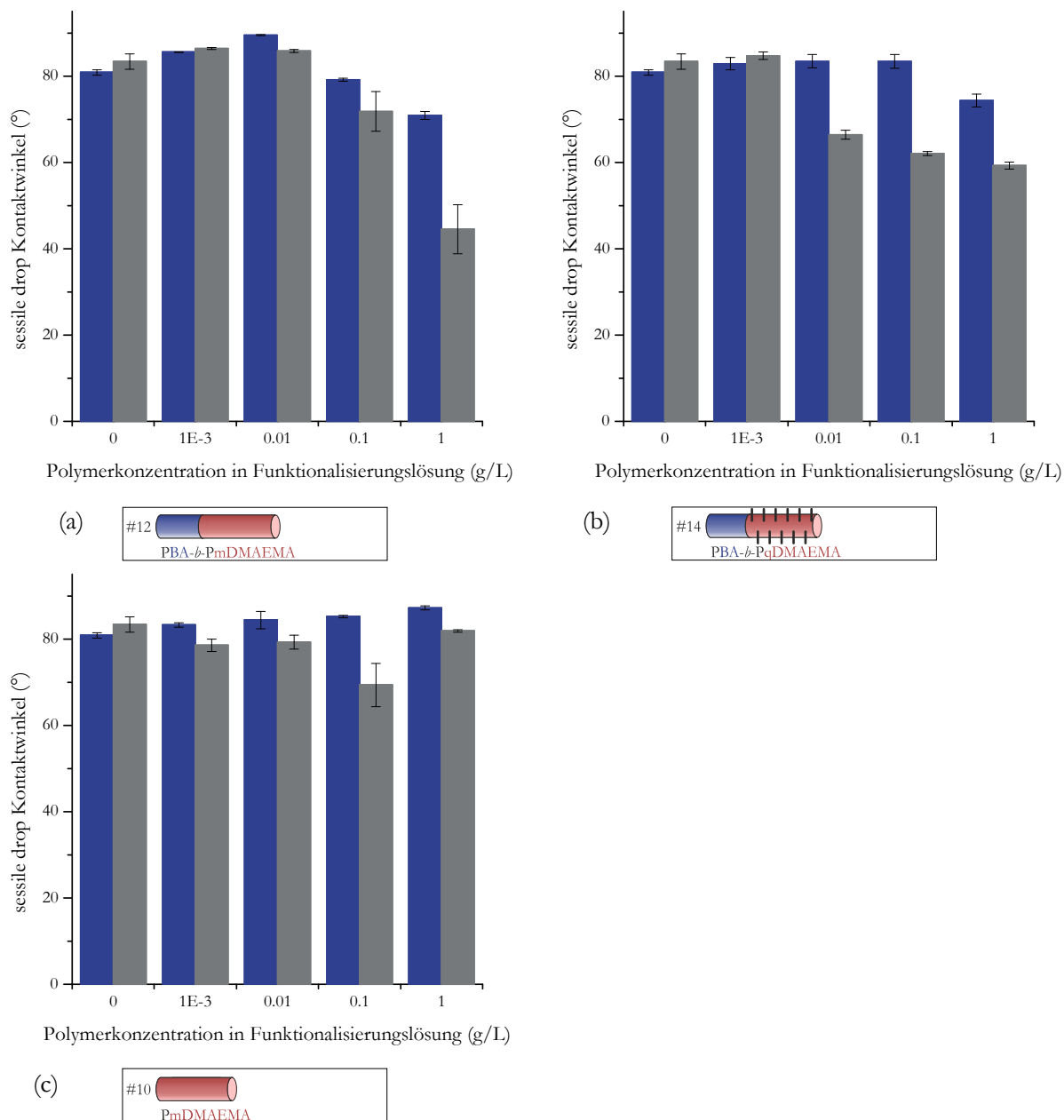


Abbildung 70. Kontaktwinkel („sessile drop“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung zur Funktionalisierung von PSf-Schichten mit DMAEMAq-haltigen Polymeren (a) #12 PBA-*b*-PmDMAEMA ( $M_n = 27\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) (b) #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) und (c) #10 PmDMAEMA ( $M_n = 17\,600$  g/mol) und der Einfluss der Salzzugabe zur Funktionalisierungslösung: ■ 25 % DMAc; ■ 25 % DMAc + 0.5 M NaCl.

In Abbildung 71 sind die vergleichbaren Ergebnisse der Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung mit und ohne Zugabe von 0.025 mol/L NaCl für die größeren Polymere dargestellt.

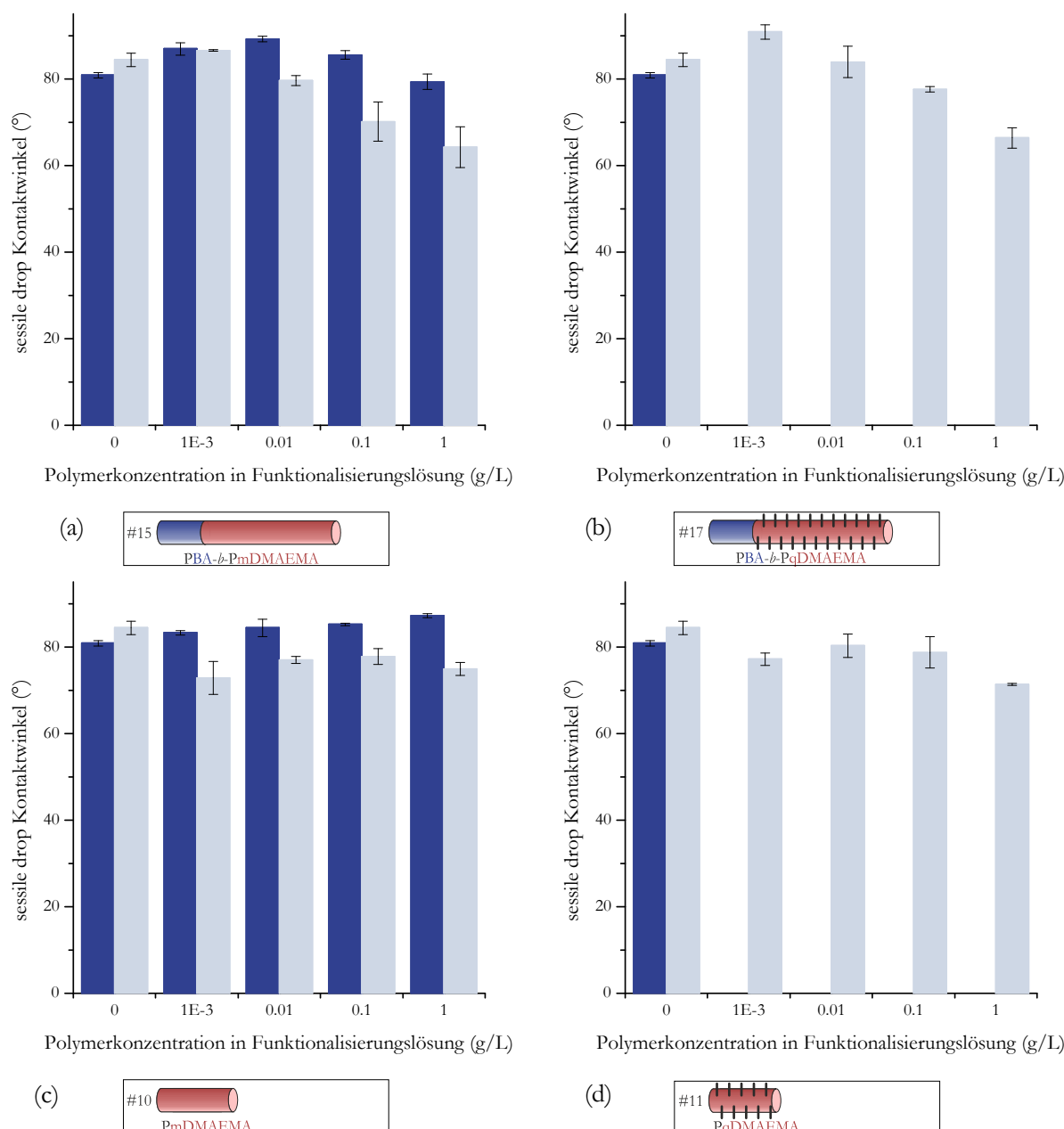


Abbildung 71. Kontaktwinkel („sessile drop“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung zur Funktionalisierung von PSf-Schichten mit DMAEMAq-haltigen Polymeren (a) #15 PBA-*b*-PmDMAEMA ( $M_n = 42\,200$  g/mol, 75 % PDMAEMA) (b) #17 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA), (c) #10 PmDMAEMA ( $M_n = 17\,600$  g/mol) und (d) #11 PqDMAEMA ( $M_n = 23\,400$  g/mol) und der Einfluss der Salzzugabe zur Funktionalisierungslösung: ■ 25 % DMAc; ■ 25 % DMAc + 0.025 M NaCl.

Sowohl für das methylierte Blockcopolymer #15 PBA-*b*-PmDMAEMA als auch das methylierte Homopolymer #10 PmDMAEMA waren nur geringe Abweichungen des Kontaktwinkels der funktionalisierten Schichten im Vergleich zu reinem PSf zu erkennen. Durch die Salzzugabe wurde eine Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der verwendeten Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung induziert. Sowohl für das methylierte Blockcopolymer #15 PBA-*b*-PmDMAEMA als auch das oktylierte und methylierte Blockcopolymer #17 PBA-*b*-PqDMAEMA konnte ein niedrigerer Kontaktwinkel mit steigender Polymerkonzentration gefunden werden. Diese Abhängigkeit war für die beiden unterschiedlich quarternierten Homopolymere #10 PmDMAEMA und #11 PqDMAEMA nicht zu erkennen. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von 0.025 mol/L Salz

zur Funktionalisierungslösung für das methylierte Homopolymer #10 PmDMAEMA niedrigere Kontaktwinkel, also eine höhere Adsorptionseffizienz bewirkte.

Ein Vergleich der Polymere gleicher Quarternierungsart jedoch unterschiedlicher Molmasse (#12 mit #15 PBA-*b*-PmDMAEMA; #14 mit #17 PBA-*b*-PqDMAEMA) zeigte, dass die Polymere mit niedrigerer Molmasse (#12 und #14) für beide Quarternierungsarten eine höhere Adsorptionstendenz an PSf unter Salzzugabe aufwiesen. Es ist jedoch zu beachten, dass dieser Vergleich nur bedingt zulässig ist, da unterschiedliche Salzkonzentrationen für die unterschiedlichen Molmassen verwendet wurden und somit nicht die gleichen Ausgangsbedingungen herrschten.

Zusätzlich zu den bisher betrachteten statischen Kontaktwinkeln wurden auch die dynamischen Kontaktwinkel der funktionalisierten PSf-Schichten gemessen. Dabei waren insgesamt klarere Ergebnisse als für die statischen Kontaktwinkel zu verzeichnen. Dies ist auf die höhere Sensitivität der dynamischen Kontaktwinkel in Bezug auf die Homogenität von Oberflächen zurückzuführen: Vorrückwinkel sind in der Regel empfindlich gegenüber hydrophoben Bereichen, wohingegen Rückzugswinkel eher beeinflusst werden durch hydrophile Bereiche der Oberfläche. Im Folgenden werden nur noch die dynamischen Kontaktwinkel der unter Salzzugabe funktionalisierten PSf-Filme betrachtet. Zusätzlich werden auch die Ergebnisse des Stabilitätstestes gezeigt, das heißt, die Kontaktwinkel nach Lagerung der Schichten für vier Tage in Milli-Q-Wasser, Spülen und anschließendem Trocknen.

In Abbildung 72 sind die dynamischen Kontaktwinkel für die mit Polymeren niedrigerer Molmasse funktionalisierten Filme zusammengefasst. Das methylierte Blockcopolymer #12 PBA-*b*-PmDMAEMA wies direkt nach der Funktionalisierung eine starke Abhängigkeit der dynamischen Kontaktwinkel von der verwendeten Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung auf (siehe Abbildung 72 (a)). Für Polymerkonzentrationen, die größer als 0.001 g/L waren, konnten abnehmende Vorrück- und auch Rückzugswinkel detektiert werden. Dabei blieb die Hysterese, also die Differenz zwischen dem Vorrück- und dem Rückzugswinkel jedoch konstant und damit auch vergleichbar zu dem reinen PSfs. Im Gegensatz dazu zeigten die PSf-Filme, die mit dem oktylierten und methylierten Blockcopolymer #14 PBA-*b*-PqDMAEMA funktionalisiert wurden, eine nahezu konstante Abnahme des Vorrückwinkels bei Polymerkonzentration von 0.01 g/L bis 1 g/L, jedoch war die Abnahme des Rückzugswinkels bei gleicher Tendenz wesentlich stärker ausgeprägt (siehe Abbildung 72 (b)). Die Unterschiede in der Abnahme der Vorrück- beziehungsweise Rückzugswinkel können auf die chemische Ambivalenz des adsorbierten Blockcopolymers zurückgeführt werden. Dieses besitzt zum einen hydrophile, geladene Stickstoffgruppen, zum anderen aber auch hydrophobe Oktylketten. Im Gegensatz zum methylierten Blockcopolymer, wo nur die hydrophile Ladung die Oberflächeneigenschaften dominiert, konnte beim oktylierten und methylierten Blockcopolymer die Zunahme der Inhomogenität der Oberfläche detektiert werden. Für das methylierte Homopolymer #10 PmDMAEMA konnte keine Abhängigkeit des Vorrück- beziehungsweise Rückzugswinkels von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung gefunden werden. Die bestimmten Hysteresen entsprachen denen von reinem PSf.



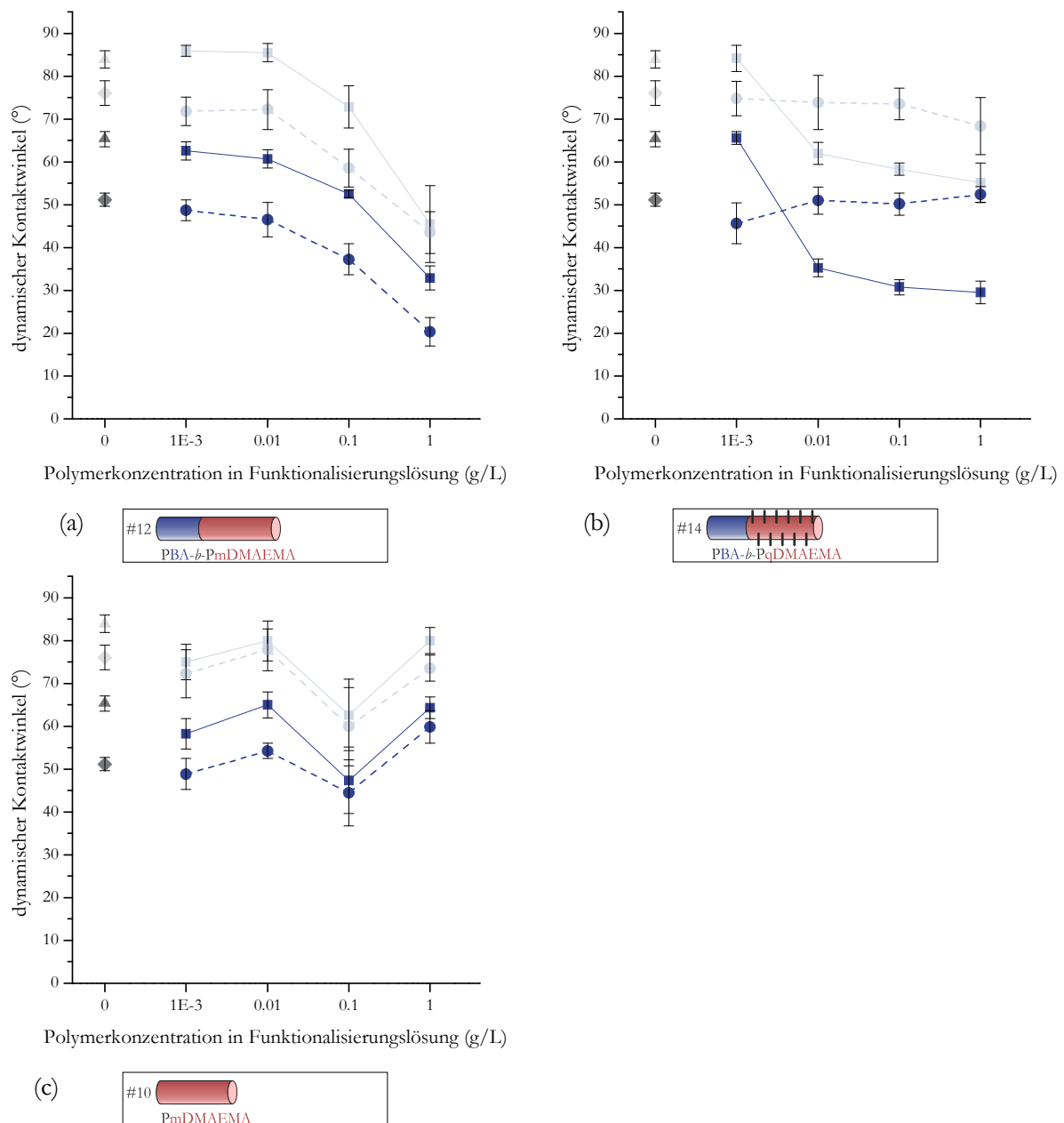


Abbildung 72. Vorrück- und Rückzugswinkel in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration für PSf-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc + 0.5 NaCl mit (a) #12 PBA-*b*-PmDMAEMA ( $M_n = 27\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) (b) #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) und (c) #10 PmDMAEMA ( $M_n = 17\,600$  g/mol) und Stabilitätstests: ▲ Vorrückwinkel PSf ohne Funktionalisierungsmittel; ▲ Rückzugwinkel PSf ohne Funktionalisierungsmittel; ■ Vorrückwinkel mit Funktionalisierungsmittel; ■ Rückzugwinkel mit Funktionalisierungsmittel; ◆ Vorrückwinkel ohne Funktionalisierungsmittel nach 4 Tagen in Wasser; ◆ Rückzugwinkel ohne Funktionalisierungsmittel nach 4 Tagen in Wasser; ● Vorrückwinkel mit Funktionalisierungsmittel nach 4 Tagen in Wasser; ● Rückzugwinkel mit Funktionalisierungsmittel nach 4 Tagen in Wasser.

Nach der Charakterisierung mittels dynamischer Kontaktwinkel wurden die funktionalisierten PSf-Filme für vier Tage in Milli-Q-Wasser gelagert, um die Stabilität der Funktionalisierung zu testen. Abbildung 72 zeigt auch die Ergebnisse der dynamischen Kontaktwinkel nach diesem Stabilitätstest. Das methylierte Blockcopolymer #12 PBA-*b*-PmDMAEMA zeigte dabei für eine gegebene Konzentration keine wesentlichen Änderungen der Vorrück- und Rückzugswinkel bis auf die auch für reines PSf zu erkennende Absenkung aller Kontaktwinkel. Eine vergleichbare Beobachtung konnte für das Homopolymer #10 PmDMAEMA gemacht werden. Das oktylierte und methylierte Blockcopolymer #14 PBA-*b*-PqDMAEMA hingegen wies scharfe Änderungen der Vorrück- und Rückzugswinkel auf. Die Eigenschaften der mit diesem Polymer funktionalisierten Filme waren nach dem Stabilitätstest

vergleichbar mit denen von reinem PSf. Mit der Methode des dynamischen Kontaktwinkels kann somit gesagt werden, dass für die kleinen DMAEMAq-haltigen Polymere nur eine stabile Funktionalisierung für das methylierte Blockcopolymer #12 nachgewiesen werden konnte.

Die Betrachtung der DMAEMAq-haltigen Polymere mit höherer Molmasse ließ ähnliche Schlüsse zu. Zunächst einmal konnte direkt nach der Funktionalisierung sowohl für das methylierte Blockcopolymer #15 PBA-*b*-PmDMAEMA als auch das oktylierte und methylierte Blockcopolymer #17 PBA-*b*-PqDMAEMA eine Absenkung der Vorrück- und der Rückzugswinkel mit steigender Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung beobachtet werden. Ähnlich wie bei den vergleichbaren Polymeren kleinerer Molmasse konnte auch hier nur für das oktylierte und methylierte Blockcopolymer #17 eine Erhöhung in der Kontaktwinkelhysterese detektiert werden. Auch hier führte die Adsorption von hydrophilen, geladenen Gruppen und der gleichzeitigen Anwesenheit von hydrophoben Oktylketten zu einer Erhöhung der Inhomogenität der Oberfläche.

Die beiden Homopolymere #10 PmDMAEMA und #11 PqDMAEMA wiesen nur eine geringe Adsorptionstendenz, die unabhängig von der verwendeten Polymerkonzentration in Lösung war, auf. Auch die Differenz aus Vorrück- und Rückzugswinkel war mit der von reinem PSf vergleichbar.

Die Lagerung der funktionalisierten PSf-Schichten führte zu einer generellen, leichten Absenkung aller Kontaktwinkel, auch die reinen PSfs. Wie bereits schon für das kleinere methylierte Blockcopolymer beobachtet, konnte auch für das größere methylierte Blockcopolymer #15 PBA-*b*-PmDMAEMA dieser generelle Trend der Absenkung der Kontaktwinkel beobachtet werden. Die Funktionalisierung mit diesem Polymer scheint somit stabil zu sein. Besonders hervorzuheben ist die durch die Lagerung in Wasser induzierte Änderung des Vorrück- und Rückzugswinkels der mit dem oktylierten und methylierten Blockcopolymer #17 funktionalisierten Schichten bei hohen Polymerkonzentrationen. Die mit 1 g/L funktionalisierten Schichten wiesen nach dem Stabilitätstest entgegen dem allgemein beobachteten Trend sowohl höhere Vorrück- als auch Rückzugswinkel auf. Gleichzeitig war die Differenz zwischen eben diesen auch auf einen Wert gesunken, der reinem PSf sehr ähnelt. Daraus kann, wie auch schon für das oktylierte und methylierte Blockcopolymer #14 mit niedrigerer Molmasse, geschlossen werden, dass für Blockcopolymer #17 keine vollständig stabile Funktionalisierung erzielt werden konnte.

Die Betrachtung der dynamischen Kontaktwinkel der Homopolymere #10 PmDMAEMA und #11 PqDMAEMA war weniger aufschlussreich. Da direkt nach der Funktionalisierung nur geringe Änderungen der Kontaktwinkel im Vergleich zu reinem PSf beobachtet werden konnten, wurden auch nach dem Stabilitätstest keine großen Kontaktwinkeländerungen beobachtet.

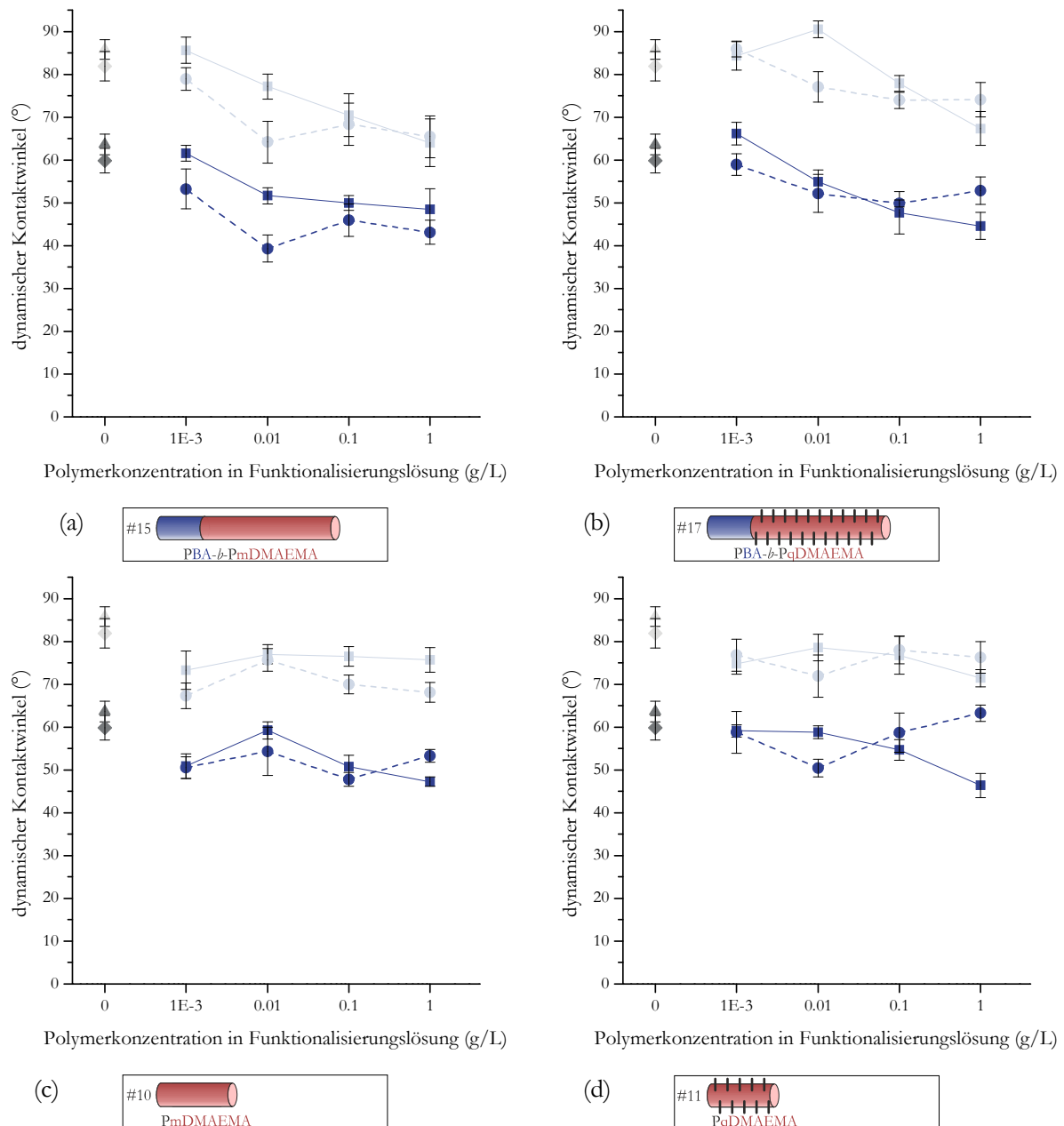


Abbildung 73. Vorrück- und Rückzugswinkel in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration für PSf-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc + 0.025 NaCl mit (a) #15 PBA-*b*-PmDMAEMA ( $M_n = 42\,200$  g/mol, 75 % PDMAEMA) (b) #17 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA), (c) #10 PmDMAEMA ( $M_n = 17\,600$  g/mol) und (d) #11 PqDMAEMA ( $M_n = 23\,400$  g/mol) und Stabilitätstests: ▲ Vorrückwinkel PSf ohne Funktionalisierungsmittel; ▲ Rückzugswinkel PSf ohne Funktionalisierungsmittel; ■ Vorrückwinkel mit Funktionalisierungsmittel; ■ Rückzugswinkel mit Funktionalisierungsmittel; ◆ Vorrückwinkel ohne Funktionalisierungsmittel nach 4 Tagen in Wasser; ◆ Rückzugswinkel ohne Funktionalisierungsmittel nach 4 Tagen in Wasser; ● Vorrückwinkel mit Funktionalisierungsmittel nach 4 Tagen in Wasser; ● Rückzugswinkel mit Funktionalisierungsmittel nach 4 Tagen in Wasser.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass über die Methode des dynamischen Kontaktwinkels das Ergebnis erhalten wurde, dass unabhängig von der Molmasse die Funktionalisierung mit oktylierten und methylierten Blockcopolymeren PBA-*b*-PqDMAEMA zwar effektiver ist als die der methylierten Blockcopolymeren PBA-*b*-PmDMAEMA gleicher Molmasse, jedoch nur die PSf-Filme mit den methylierten Blockcopolymeren eine vollständig stabile Funktionalisierung aufwiesen.

### 5.3.1.4.2 Quantitativer Nachweis der Ammoniumgruppen

Die mit den hydrophob quaternierten DMAEMAq-haltigen Polymeren funktionalisierten Schichten weisen kationische Ladungen auf, die durch Anbindung eines anionischen Farbstoffes nachgewiesen werden können. So wurden die mit 0.1 g/L Polymerkonzentration aus 25 % DMAc + 0.5 mol/L NaCl für die Polymere niedrigerer Molmasse oder aus 25 % DMAc + 0.025 mol/L NaCl für die Polymere höherer Molmasse funktionalisierten PSf-Filme in eine wässrige Natriumfluorescein-Lösung eingelegt. Nach mehreren Spülschritten zur Desorption des adsorbierten Farbstoffes, wurde der elektrostatisch an die Oberfläche gebundene Anteil in einer Hexadecyltrimethylammoniumchlorid-Lösung desorbiert. Die so erhaltene Lösung wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie vermessen und somit die Konzentration an Ammoniumgruppen auf der Oberfläche bestimmt. In Abbildung 74 sind die Ergebnisse des Ammoniumnachweises für funktionalisierte Oberflächen ohne Salzzugabe, mit Salzzugabe in der entsprechenden Konzentration und nach Lagerung der unter Salzzugabe hergestellten Schichten für vier Tage in Wasser dargestellt.

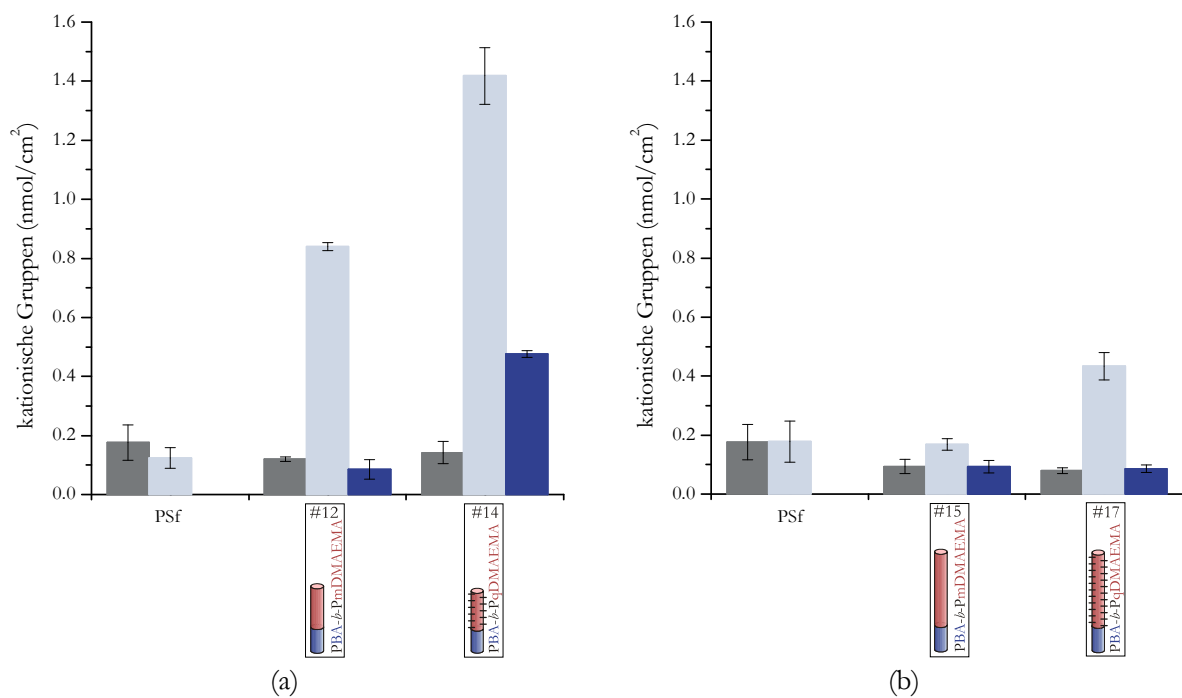


Abbildung 74. Quantitativer Ammoniumnachweis der funktionalisierten PSf-Schichten aus (a) 25 % DMAc + 0.5 M NaCl und (b) 25 % DMAc + 0.025 M NaCl mit jeweils 0.1 g/L Polymerkonzentration – Einfluss von Salz und Stabilität: ■ 25 % DMAc; ■ 25 % DMAc + Salz; ■ 25 % DMAc + Salz nach 4 Tagen in Wasser.

Es ist klar erkennbar, dass ohne Salzzugabe eine Konzentration an positiven Gruppen an den Oberflächen nachgewiesen werden kann, die so gering war, dass sie im Fehlerbereich der reinen PSf-Filme lag. Erst durch Salzzugabe konnte eine Adsorption der unterschiedlichen Blockcopolymere an die Oberfläche induziert werden. Dabei war die absolute Konzentration an kationischen Gruppen an der Oberfläche immer für die Polymere niedrigerer Molmasse (#12 und #14) höher als für die größerer Molmasse (#15 und #17). Gleichzeitig wiesen Schichten mit den oktylierten und methylierten Blockcopolymeren (#14 und #17) immer eine höhere Konzentration an Ammoniumgruppen auf als die der methylierten Blockcopolymere (#12 und #15). Dies bedeutet, dass das oktylierte und methylierte

Blockcopolymer niedrigerer Molmasse #14 die höchste Funktionalisierungseffizienz aufwies, was auch durch die Kontaktwinkelmessungen bestätigt wurde.

Im Gegensatz zu den über die dynamischen Kontaktwinkel erhaltenen Aussagen zur Stabilität der Funktionalisierung (siehe 5.3.1.4.1), konnte mittels quantitativem Ammoniumnachweis nur für Blockcopolymer #14 PBA-*b*-PqDMAEMA eine teilweise stabile Funktionalisierung nachgewiesen werden. Für alle anderen Polymere lagen die erhaltenen Werte der Konzentration an kationischen Gruppen nach der Lagerung in Wasser für vier Tagen im Fehlerbereich.

### 5.3.1.4.3 Zetapotentialmessungen

Zusätzlich zu dem in Kapitel 5.3.1.4.2 beschriebenen Nachweis positiver Ladung auf den mit DMAEMAq-haltigen Polymeren funktionalisierten PSf-Filmen wurden die eingeführten geladenen Gruppen auch über Strömungspotentialmessungen bestimmt. Auf dieser Basis wurde das Zetapotential der Oberflächen für den jeweilig eingestellten pH-Wert berechnet. Zu beachten sind hier die unterschiedlichen Eindringtiefen der jeweiligen Nachweismethoden für die Ladungen (siehe auch 5.3.2.2.3). Die erhaltenen Abhängigkeiten des Zetapotentials vom pH-Wert sind in Abbildung 75 zusammengefasst.

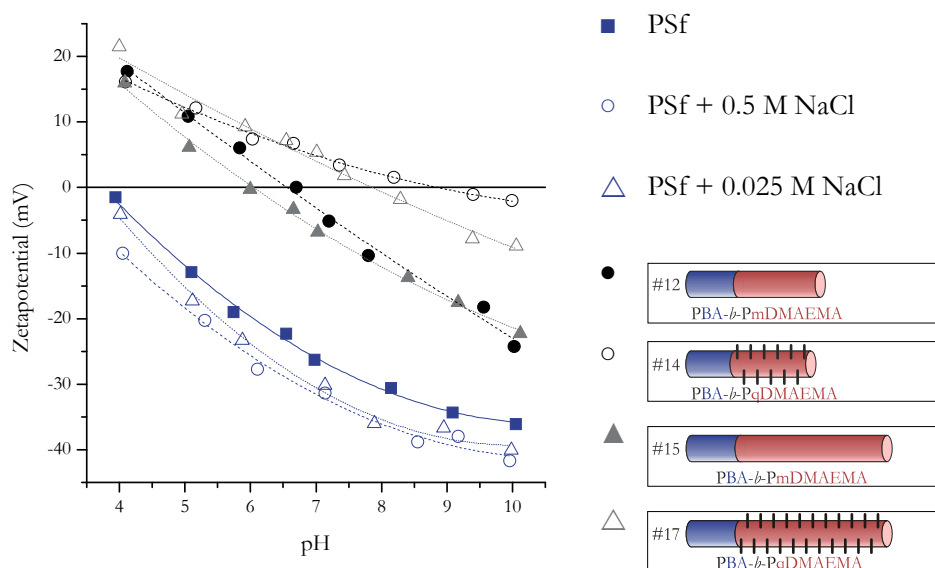


Abbildung 75. Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert für PSf-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc + 0.5 M NaCl (Kreise) oder 25 % DMAc + 0.025 M NaCl (Dreiecke) mit 0.1 g/L DMAEMAq-haltigen Polymeren: ● #12 PBA-*b*-PmDMAEMA ( $M_n = 27\,500$  g/mol, 63 % PDMAMEMA); ○ #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA); ▲ #15 PBA-*b*-PmDMAEMA ( $M_n = 42\,200$  g/mol, 75 % PDMAEMA); △ #17 PBA-*b*-PmDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA).

Die erhaltenen Werte des Zetapotentials für den reinen PSf-Film waren sehr ähnlich zu denen vorangegangener Arbeiten zu PES.<sup>[144]</sup> Vergleicht man das Verhalten von unbehandeltem PSf mit PSf-Filmen, die in 25 % DMAc + 0.5 mol/L NaCl oder + 0.025 mol/L NaCl eingelegt waren, so kann man erkennen, dass das unbehandelte PSf leicht höhere Zetapotentialwerte bei gleicher pH-Abhängigkeit aufwies.

Alle Blockcopolymere veränderten die Oberflächeneigenschaften von PSf deutlich. Durch positive Zetapotentiale konnten kationische Eigenschaften nachgewiesen werden. Jedoch wurde für alle

Oberflächen ein isoelektrischer Punkt (IEP), der bei vollständiger Bedeckung nicht erwartet wird, im pH-Bereich von 4 bis 10 gefunden. Es ist zu erkennen, dass die IEPs der oktylierten und methylierten Blockcopolymer #14 und #17 PBA-*b*-PqDMAEMA bei höheren pH-Werten lagen ( $\sim$  pH = 8 und 9) als die der methylierten Blockcopolymer #12 und #15 PBA-*b*-PmDMAEMA ( $\sim$  pH = 6 und 7). Zusätzlich ist auch zu sehen, dass die IEPs der Blockcopolymer mit niedrigerer Molmasse #12 und #14 jeweils um eine pH-Einheit größer waren als die entsprechenden IEPs der größeren Polymere #15 und #17.

Insgesamt kann auch gesehen werden, dass die Funktionalisierung der PSf-Filme für alle Blockcopolymer zu einem gewissen Grad stabil sein muss, da sie zumindest den Scherkräften standhielten, die während den Strömungspotentialmessungen ausgeübt wurden.

### 5.3.2 Oberflächensegregierte Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung

#### 5.3.2.1 Beschichtungen mit NIPAAm-haltigen Polymeren

##### 5.3.2.1.1 Optimierung des Beschichtungsverfahrens und der Lösungsmittelzusammensetzung

Ziel dieses Teils der Arbeit war es, ein direktes Beschichtungsverfahren zu entwickeln, dass lediglich auf einem Schritt beruht. Durch die sequentielle Verdampfung eines Lösungsmittelgemisches solle eine Beschichtung zugänglich sein, deren Oberflächeneigenschaften durch PNIPAAm dominiert werden, wohingegen die Bulkeigenschaften durch PBMA als ein Modellbeschichtungspolymer geprägt sein sollten. Wie bereits in 2.3.3 beschrieben, ist bisher nahezu keine Literatur bekannt, die zur Erreichung von Oberflächensegregation gezielt Lösungseigenschaften und Dampfdrücke von Lösungsmitteln einsetzen. Deshalb wurde zunächst auf Basis der Hansen-Löslichkeitsparameter nach geeigneten selektiven Lösungsmitteln gesucht. Dabei mussten folgende Kriterien beachtet werden:

- Das Lösungsmittelgemisch muss eine Komponente enthalten, die ein gutes Lösungsmittel für den Ankerblock PB(M)A und die Hauptkomponente PBMA ist
- Das Lösungsmittelgemisch muss mindestens eine Komponente enthalten, die lediglich für PNIPAAm ein gutes Lösungsmittel darstellt
- Das gute Lösungsmittel für PNIPAAm muss einen niedrigen Dampfdruck besitzen, so dass es am langsamsten aus dem Lösungsmittelgemisch verdampft, dabei sollte es aber dennoch bei Raumtemperatur in einer akzeptablen Zeit vollständig verdampfen können
- Alle Polymere (PBMA, PBA-*b*-PNIPAAm, PBMA-*g*-PNIPAAm) müssen im verwendeten Lösungsmittelgemisch löslich sein

Auf Basis dieser Anforderungen wurden die folgenden Lösungsmittel auf Grund ihrer Eigenschaften ausgewählt (siehe Abbildung 76).

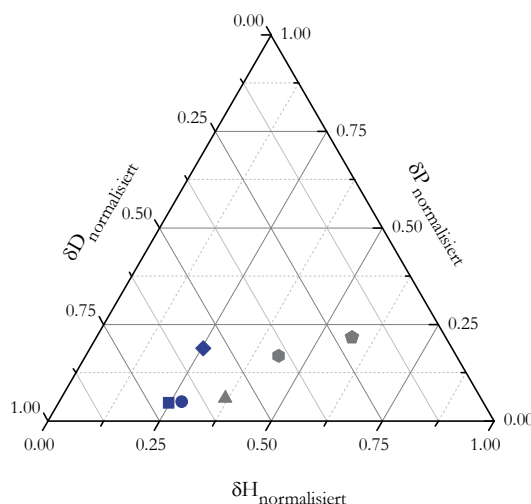


Abbildung 76. Hansen-Löslichkeitsparameter zum Erhalt oberflächensegregierter Schichten mittels sequentieller Lösungsmittelverdampfung: ■ PBMA<sup>[115]</sup>; ● PBA<sup>[115]</sup>; ▲ PNIPAAm<sup>[116]</sup>; ◆ EtOAc<sup>[118]</sup>; ● *n*-PrOH<sup>[118]</sup>; ● H<sub>2</sub>O<sup>[118]</sup>; die Werte für den Energiebeitrag von Wasserstoffbrücken ( $\delta H_{\text{normalisiert}}$ ), von polaren Anteilen ( $\delta P_{\text{normalisiert}}$ ) und dispersiven Anteilen ( $\delta D_{\text{normalisiert}}$ ) sind normalisiert.

Zunächst wurden nur Ethylacetat (EtOAc) und *n*-Propanol (*n*-PrOH) als Lösungsmittel getestet. Es wurde davon ausgegangen, dass sich alle Polymere in einem Gemisch dieser beiden Lösungsmittel lösen. EtOAc sollte dabei in der Lage sein, PBMA als Hauptkomponente der Beschichtung und den Ankerblock PB(M)A zu lösen, wohingegen *n*-PrOH nur ein gutes Lösungsmittel für PNIPAAm sein sollte. Aus diesem Lösungsmittelgemisch sollte EtOAc mit einem Dampfdruck von 9733 Pa als erstes verdampfen, wodurch eine selektive Ausfällung der Hauptkomponente und des Ankerblocks auftreten sollte. Das verbleibende *n*-PrOH mit einem Dampfdruck von 1987 Pa (und auch das im Laufe der Optimierung verwendete Wasser mit einem Dampfdruck von 3166 Pa) sollte immer noch an der Grenzfläche der sich langsam ausbildenden Schicht zur Luft hin vorhanden sein, wodurch eine selektive Migration des immer noch löslichen PNIPAAm-Blockes zu dieser Grenzfläche stattfinden sollte. Nach vollständiger Lösungsmittelverdampfung sollte die gewünschte Zielstruktur (siehe Abbildung 15) einer an der Luftseite oberflächensegregierter Schicht erzielt worden sein.

Auf Basis dieser theoretisch vorhergesagten Eigenschaften wurde zunächst nach einer geeigneten Beschichtungsmethode und einem geeigneten Verhältnis von EtOAc und *n*-PrOH gesucht. Dabei musste beachtet werden, dass so viel *n*-PrOH wie möglich Teil des Gemisches sein sollte, um eine möglichst vollständige Migration des PNIPAAms zur Luftseite zu bekommen. Gleichzeitig musste jedoch das PBMA auch noch in diesem Gemisch löslich sein. Daher wurden zunächst nur Schichten aus PBMA präpariert, der Lösungsanteil von EtOAc:*n*-PrOH von 1:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4 variiert und die Beschichtungsmethoden des Rakelns, des Spin-Coatings und des Dip-Coatings getestet. Die Schichten wurden jeweils auf gesäubertem Glas hergestellt. Abbildung 77 fasst die Charakterisierung mittels UV/Vis-Spektroskopie und Kontaktwinkelhysterese dieser Variationen zusammen. Dabei wurde die UV/Vis-Spektroskopie verwendet, um über die Extinktion der Schicht bei 550 nm auf Inhomogenitäten innerhalb der Schicht zu schließen. Hohlräume durch Lösungsmiteleinschlüsse oder eine zu früh erfolgte Phasentrennung können somit erkannt werden.<sup>[145]</sup> Die Kontaktwinkelhysterese dient zur Abschätzung der Inhomogenität auf der Luftoberseite der Schicht.

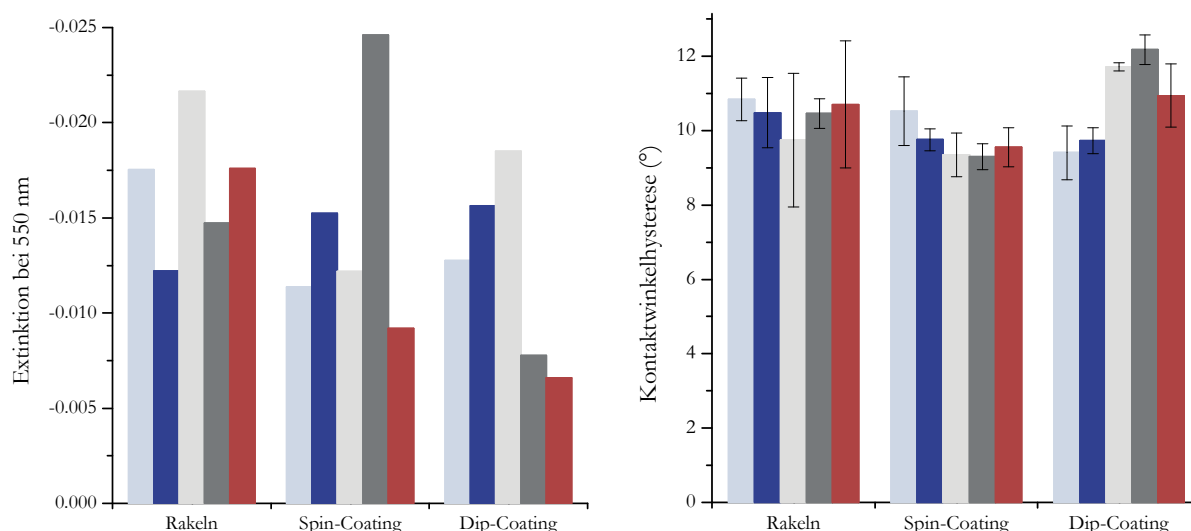


Abbildung 77. Charakterisierung von PBMA-Schichten aus unterschiedlichen Verhältnissen von EtOAc und *n*-PrOH über unterschiedliche Beschichtungsverfahren: EtOAc:*n*-PrOH 1:0; 9:1; 8:2; 7:3; 6:4.

Mit Hilfe dieser beiden Methoden konnte gezeigt werden, dass die Extinktion der präparierten Schichten unabhängig von der Präparationsmethode und der verwendeten Lösungsmittelzusammensetzung immer im negativen Bereich, jedoch sehr nahe bei Null war. Die leicht negativen Werte können als Fehler eingeschätzt werden. Auch mittels Kontaktwinkelhysterese konnten keine signifikanten Unterschiede durch die Beschichtungsmethode oder die Lösungsmittelzusammensetzung identifiziert werden. Alle Schichten wiesen eine Hysterese um  $10^\circ$  mit niedrigen Standardabweichungen auf.

Auf Grund dieser Ähnlichkeit aller Beschichtungsmethoden wurde im Folgenden nur noch die Methode des Rakelns wegen ihrer einfachen Anwendbarkeit, die als anstrichähnliches Verfahren angesehen werden kann, gewählt. Zusätzlich wurde aus den oben genannten Gründen die Lösungsmittelzusammensetzung mit dem höchsten *n*-PrOH-Anteil gewählt, also EtOAc:*n*-PrOH 6:4.

### Gerakelte Schichten

In einem folgenden Versuch wurden nun dem PBMA NIPAAm-haltige Additive und zwar die Blockcopolymere #4 und #6 PBA-*b*-PNIPAAm zugesetzt, die sich hinsichtlich ihrer Molmasse deutlich unterscheiden, beide aber ein Blockverhältnis von nahezu 1:1 besitzen. Diese Additive wurden in unterschiedlicher Menge dem PBMA zugesetzt, wie aus Abbildung 78 ersichtlich ist. Durch Vermessen der Extinktion bei 550 nm wurden die Schichten auf Inhomogenitäten und eventuell zu früh einsetzende Phasenseparation innerhalb der sich bildenden Schicht charakterisiert. Wie zu erkennen ist, konnte mit erhöhter Konzentration der Additive eine zunehmende Inkompatibilität der Polymere beobachtet werden, die sich in der Bildung von Hohlräumen und somit Trübung äußerte. Hierbei war für Additiv #4 PBA-*b*-PNIPAAm ein nahezu linearer Anstieg der Extinktion mit steigender zugesetzter Polymerkonzentration zu erkennen. Für das Additiv #6 PBA-*b*-PNIPAAm kam es erst bei einer Zugabe von 40 Gew.-% zu einem sprunghaften Anstieg der Extinktion.



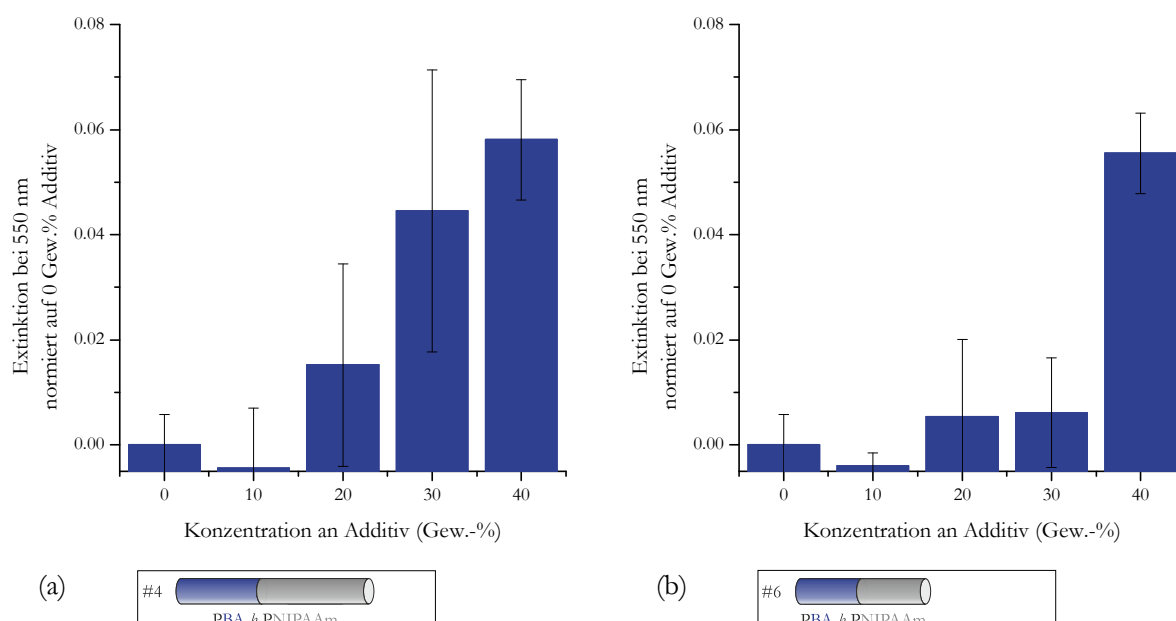


Abbildung 78. Transparenz von gerakelten PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Konzentration an NIPAAm-haltigen Additiven (a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) und (b) #6 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 25\,000$  g/mol, 51 % PNIPAAm).

Zusätzlich wurde die Anreicherung der Additive auf der Luftseite der Beschichtungen mittels ATR-IR-Spektroskopie verfolgt. Diese Methode ist oberflächensensitiv und mit ihr kann die oberste Polymerschicht von ca. 1  $\mu\text{m}$  Tiefe vermessen werden.<sup>[69]</sup> In Abbildung 79 sind die Verhältnisse der Amid-Bande des PNIPAAms zur Esterbande des PB(M)As aufgetragen. Dabei ist davon auszugehen, dass je größer dieses Verhältnis ist, desto mehr PNIPAAm in der obersten Schicht der Luftseite der Beschichtung angereichert ist.

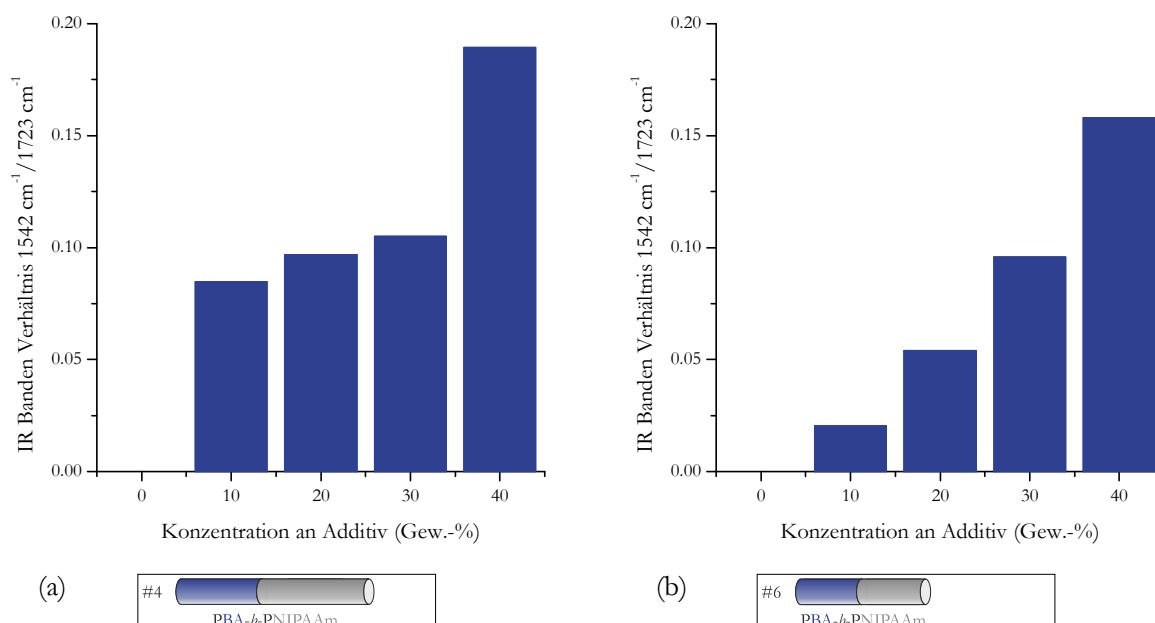


Abbildung 79. Verhältnis der Amid- zur Esterbande für die Luftseite von gerakelten PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Konzentration an NIPAAm-haltigen Additiven (a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) und (b) #6 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 25\,000$  g/mol, 51 % PNIPAAm).

Für beide Additive konnte mit steigender Konzentration an Additiv eine erhöhte Anreicherung von PNIPAAm an der Oberfläche nachgewiesen werden. Dabei ist das Ausmaß der Anreicherung, das heißt die Verhältnisse der Banden vergleichbar groß. Im Gegensatz dazu konnte mittels Vermessung des

„sessile drop“ Kontaktwinkels bei gleicher Additivkonzentration immer ein niedrigerer Kontaktwinkel der Luftseite der Beschichtung für das kleinere Blockcopolymer #6 PBA-*b*-PNIPAAm nachgewiesen werden (siehe Abbildung 80). Hierbei kann davon ausgegangen werden, dass mit einer steigenden Anreicherung der PNIPAAm-Komponenten an der Luftseite ein niedrigerer Kontaktwinkel gemessen wird, da PNIPAAm hydrophil ist und die Eigenschaften des darunter liegenden PB(M)As effektiver abschirmt.

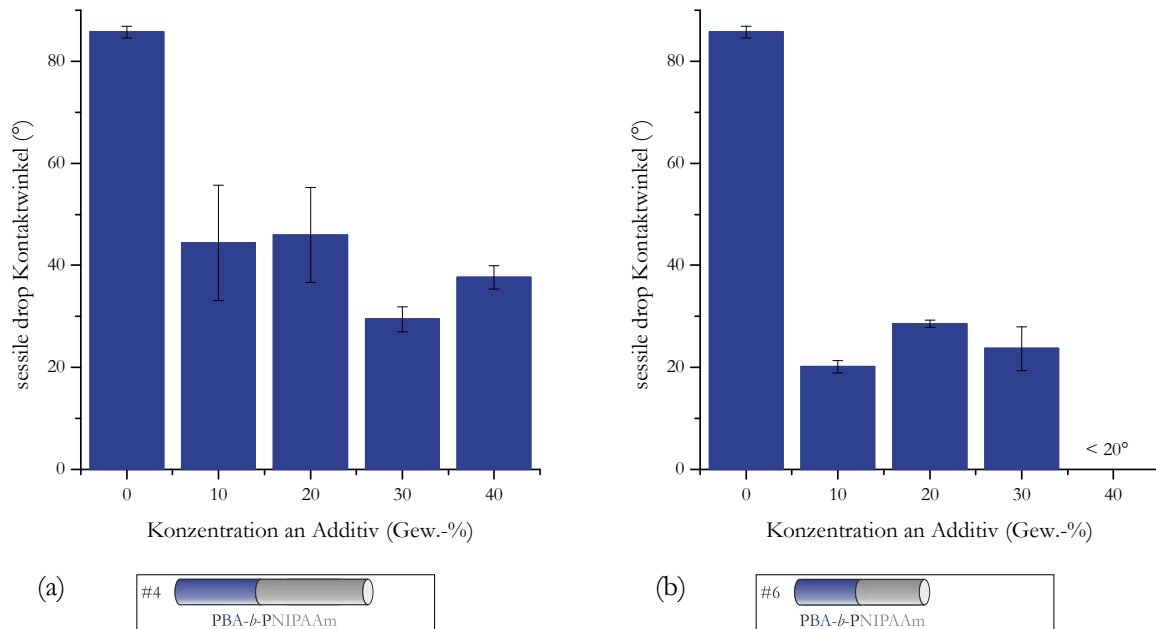


Abbildung 80. Kontaktwinkel („sessile drop“) von gerakelten PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Konzentration an NIPAAm-haltigen Additiven (a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) und (b) #6 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 25\,000$  g/mol, 51 % PNIPAAm).

In einem abschließenden Versuch wurde die Funktionalität der Beschichtungen, das heißt die Temperaturschaltbarkeit durch temperaturabhängige „captive bubble“ Kontaktwinkelmessungen untersucht. Die bisherigen Untersuchungsmethoden legten eine Oberflächenanreicherung der PNIPAAm-Komponente auf der Luftseite nahe, jedoch kann nur über die Temperaturschaltbarkeit die vollständige Oberflächensegregation bewiesen werden. Um der Schicht temperatur-responsive Eigenschaften zu verleihen, sollte das PNIPAAm frei beweglich an der Luftseite sein und möglichst wenige Verhakungen mit der eigentlichen PBMA Schicht vorliegen. Wie den Werten der Kontaktwinkel bei 20 °C und 40 °C direkt nach der Präparation in Abbildung 81 zu entnehmen ist, konnte für keine der Schichten eine Temperaturschaltbarkeit nachgewiesen werden. Die Kontaktwinkel bei 40 °C waren alle vergleichbar beziehungsweise kleiner als die bei 20 °C. Jedoch sollte hier hervorgehoben werden, dass die Kontaktwinkel der Schichten beider Additive bei 20 °C mit steigender Additivkonzentration nur noch geringfügig kleiner wurden. Zusätzlich sind die Werte der Kontaktwinkel der Schichten mit Blockcopolymer #4 vergleichbar zu denen mit Blockcopolymer #6. Dies steht im Unterschied zu den erhaltenen Ergebnissen über die „sessile drop“ Methode.

Da alle Schichten nicht schaltbar waren, wurden sie im Anschluss für zwei Tage in Milli-Q-Wasser eingelegt, um eine nachträgliche Ausrichtung der PNIPAAm-Ketten zum Wasser hin zu induzieren. Jedoch konnte auch nach dieser Zeit keine Temperaturschaltbarkeit über die Methode des temperaturabhängigen „captive bubble“ Kontaktwinkels nachgewiesen werden (siehe Abbildung 81).

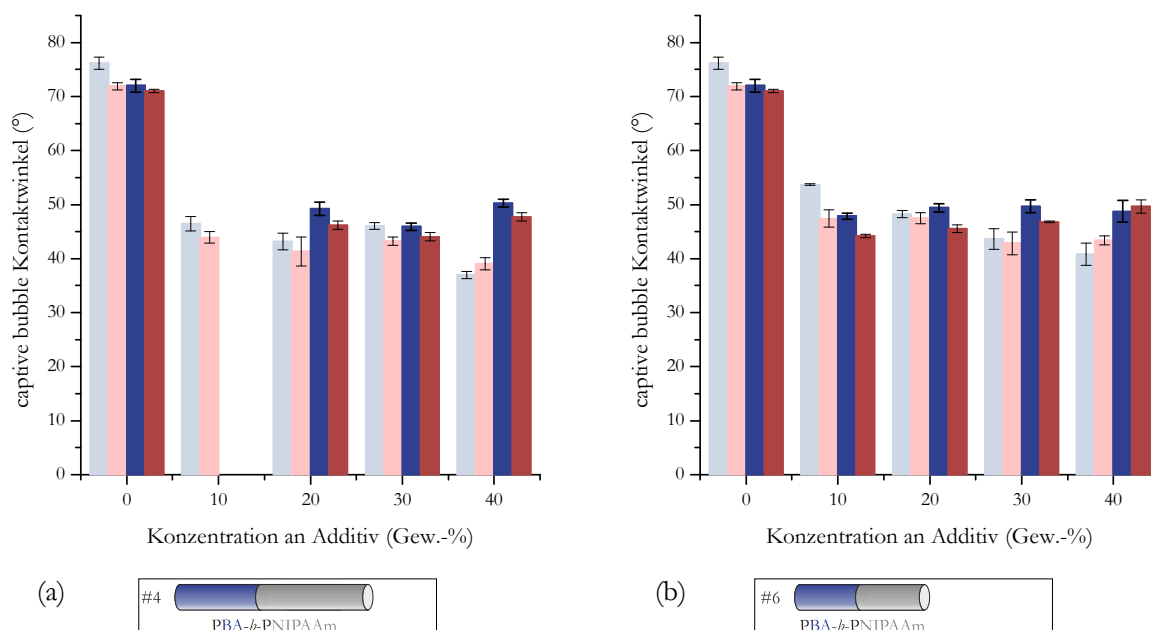


Abbildung 81. Kontaktwinkel („captive bubble“) der gerakelten PBMA-Filme aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Konzentration an NIPAAm-haltigen Additiven (a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) und (b) #6 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 25\,000$  g/mol, 51 % PNIPAAm) und der Temperatur: ■ bei 20 °C; ■ bei 40 °C; ■ bei 20 °C nach 2 Tagen in Wasser; ■ bei 40 °C nach 2 Tagen in Wasser.

Dennoch kann man aus Abbildung 81 ebenfalls erkennen, dass die Anreicherung der PNIPAAm-Blöcke an der Luftseite stabil zu sein schien und durch das Einlegen der Beschichtungen in Wasser kein Blockcopolymer in die Umgebung desorbierte, da nach der Lagerung für zwei Tage in Wasser nahezu der gleiche Kontaktwinkel erhalten wurde wie vor diesem Test. Eine Ausnahme stellt die Beschichtung mit 40 Gew.-% dar. Hier zeigen die Schichten unabhängig vom verwendeten Additiv einen leicht hydrophoberen Kontaktwinkel nach Lagerung für zwei Tage in Wasser.

### Präparation der Schichten in geschlossenen Petri-Schalen – Variation der Temperatur während der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung

Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen konnte zwar eine selektive Migration beider Blockcopolymere #4 und #6 zur Luftseite der Beschichtung vermutet werden, jedoch konnte keine Oberflächensegregation durch temperaturschaltbare Eigenschaften der Schichten nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde im weiteren Vorgehen versucht, eine Oberflächensegregation der Schichten zu erhalten beziehungsweise zu verbessern. Dazu wurden die Schichten zunächst direkt nach dem Aufrakeln auf Glas unter Bedingungen mit 75 % Luftfeuchtigkeit gelagert, um so eine Ausrichtung der PNIPAAm-Komponente während des Filmbildungsprozesses zu erzielen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten wiederum, dass die Schichten keine temperatur-responsiven Eigenschaften besaßen. Jedoch konnte ermittelt werden, dass die gleichen Kontaktwinkel bei der Zugabe von 5 % an Additiv erzielt werden konnten wie für 10 % Additiv und dies unabhängig vom Blockcopolymer (siehe Anhang). Daher wurde in den weiteren Versuchen die Additivkonzentration auf 5 Gew.-% herabgesetzt. Die Extinktion bei 550 nm aller Schichten war bei dieser Additivkonzentration nahe Null, was zeigte, dass die Schichten homogen waren.

Zur Erzielung einer verbesserten Oberflächensegregation wurde nun als erstes eine Veränderung der Präparation der Schichten vorgenommen. Die Polymerlösung wurde in Petri-Schalen gegeben, die anschließend mit dem entsprechend dazugehörigen Glasdeckel verschlossen wurden. Dadurch wurde die Verdampfungszeit der unterschiedlichen Lösungsmittel verlängert und somit die Ausbildung von Gleichgewichten vereinfacht. Desweiteren wurden diese Schichten bei Raumtemperatur (RT), das bedeutet 20 °C und in einem Inkubator bei 30 °C gelagert. Die Glasstemperatur von PBMA beträgt 20 °C.<sup>[118]</sup> Durch die Ermöglichung der Filmbildung oberhalb der Glasstemperatur wurde versucht, auch nachträglich den Filmen noch eine gewisse Flexibilität zu verleihen, so dass eine Wanderung des PNIPAAm-Blockes zur Luftseite hin durch das erweichte PBMA-Netzwerk stattfinden kann. Als letzte Möglichkeit zur Verbesserung der Oberflächensegregation wurde dem Lösungsmittelsystem aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 1 Vol.-% Milli-Q-Wasser hinzugesetzt. Wasser sollte nach Abbildung 76 nur ein Lösungsmittel für PNIPAAm sein, es besitzt ebenfalls einen niedrigen Dampfdruck (3166 Pa) und könnte somit Einfluss auf den Grad der Oberflächensegregation nehmen.

Die in den Petri-Schalen präparierten Schichten konnten anschließend aus diesen herausgeschnitten werden und somit konnte neben der Luftseite nun auch die Seite der Schicht vermessen werden, die zum Glas der Petri-Schale zeigte (Glasseite). Abbildung 82 fasst die erhaltenen Verhältnisse der Amid- zur Esterbande über ATR-IR-Spektroskopie für beide Additive (jeweils 5 Gew.-%) jeweils für die Luft- und die Glasseite der Schicht zusammen.

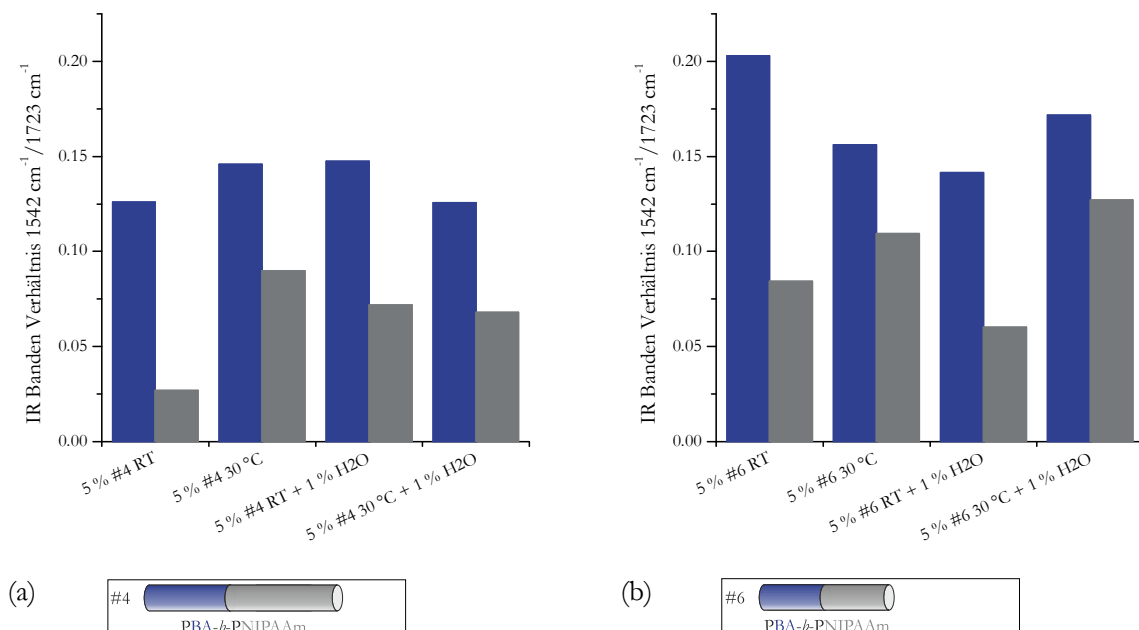


Abbildung 82. Verhältnis der Amid- zur Esterbande von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Temperatur während der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung und der Einfluss von 1 Gew.-% Wasser für (a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) und (b) #6 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 25\,000$  g/mol, 51 % PNIPAAm): ■ Luftseite der Schicht; ■ Glasseite der Schicht.

Es ist deutlich zu erkennen, dass für alle Bedingungen und für beide Additive auf der Luftseite eine erhöhte Konzentration an Amid-Banden, das heißt mehr PNIPAAm nachgewiesen werden konnte. Dabei ist für beide Additive ohne Wasserzugabe zu beobachten, dass die Lagerung bei 30 °C die nachweisbare Menge an PNIPAAm auf der Glasseite erhöht. Ein ähnlicher Trend konnte auch unter Zugabe von 1 Gew.-% Wasser für Blockcopolymer #6 PBA-*b*-PNIPAAm verzeichnet werden. Die Zugabe von Wasser schien auf die Schichten mit Additiv #4 PBA-*b*-PNIPAAm nur geringen Einfluss zu besitzen.

Zur weiteren Charakterisierung wurden „sessile drop“ Kontaktwinkel der Luft- und der Glasseite der Schichten im Vergleich zu analog präparierten PBMA ohne Additivzugabe aufgenommen. Beim Herauslösen der Referenz-PBMA-Schichten aus den Petri-Schalen konnte zunächst beobachtet werden, dass die reinen PBMA-Schichten wesentlich brüchiger waren als die Schichten mit den Additiven #4 und #6. Dies bedeutet, dass durch die Zugabe eines PBA-*b*-PNIPAAm-Additives den Schichten positive Eigenschaften in Bezug auf die Handhabbarkeit der Schichten verliehen wurden.

Abbildung 83 stellt den Vergleich der erhaltenen Kontaktwinkel für die Luft- und die Glasseite der Beschichtungen mit dem Additiv #4 PBA-*b*-PNIPAAm zur Referenz-Schicht PBMA auf.

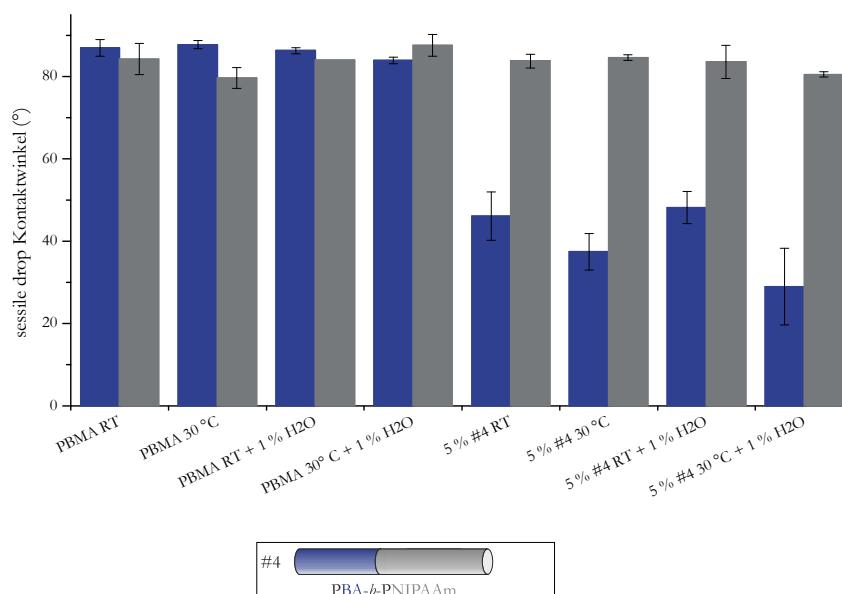


Abbildung 83. Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Temperatur während der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung und der Einfluss von 1 Gew.-% Wasser für #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm): ■ Luftseite der Schicht; ■ Glasseite der Schicht.

Es ist zu erkennen, dass die reinen PBMA-Schichten bereits leicht unterschiedliche Eigenschaften auf der Luft- und auf der Glasseite besaßen. Mit Ausnahme der bei 30 °C präparierten Schicht mit 1 % Wasser war die Glasseite immer leicht hydrophiler als die Luftseite. Im Gegensatz dazu konnte durch Zugabe des Additives #4 PBA-*b*-PNIPAAm der Luftseite der PBMA-Schichten unabhängig von den Präparationsbedingungen wesentlich hydrophilere Eigenschaften verliehen werden als der reinen PBMA-Schicht und auch als der Glasseite der Schicht mit Additiv. Der Kontaktwinkel der Glasseite der Schichten mit Additiv entsprach dem der Glasseite reinen PBMA. Die Kontaktwinkel der Schichten mit Additiv #4 wiesen in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur und der Wasserzugabe nur geringe Unterschiede auf. Der niedrigste Kontaktwinkel konnte für die Luftseite einer Schicht erhalten werden, die bei 30 °C unter Zugabe von Wasser präpariert wurde.

Im Vergleich dazu sind in Abbildung 84 die erhaltenen Kontaktwinkel für die Schichten mit dem kleineren Blockcopolymer #6 PBA-*b*-PNIPAAm dargestellt.

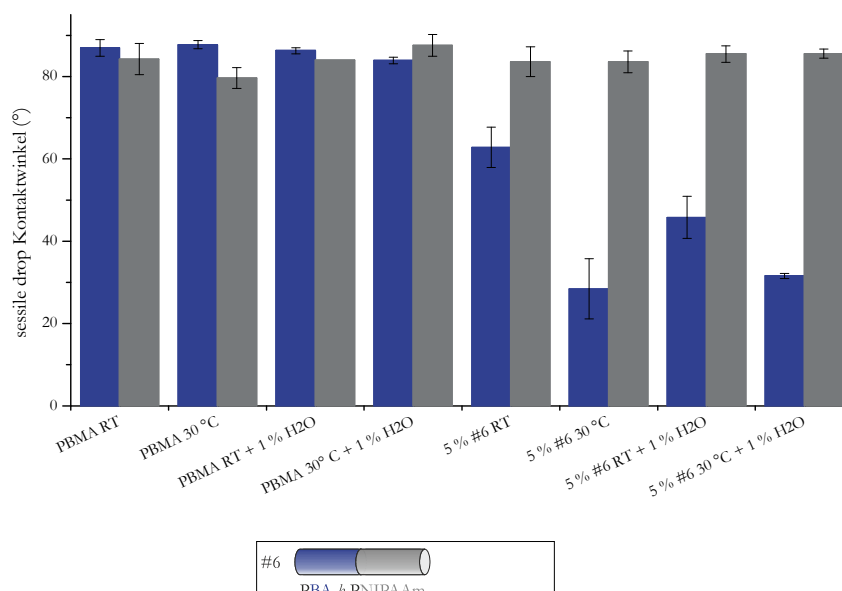


Abbildung 84. Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Temperatur während der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung und der Einfluss von 1 Gew.-% Wasser für #6 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 25\,000$  g/mol, 51 % PNIPAAm): ■ Luftseite der Schicht; ■ Glasseite der Schicht.

Die Kontaktwinkel der Glasseite der Schichten mit diesem Additiv entsprechen wie bei Additiv #4 exakt denen der Glasseite von reinem PBMA. Zusätzlich ist für dieses Additiv ein positiver Einfluss der Lagerungstemperatur von 30 °C auf die an der Luftseite angehäuften Menge von PNIPAAm zu beobachten. Sowohl ohne als auch mit Wasserzugabe konnten unter diesen Präparationsbedingungen niedrigerer Kontaktwinkel nachgewiesen werden als bei 20 °C Lagerungstemperatur. Es ist jedoch auch ein positiver Effekt der Wasserzugabe zu verzeichnen, da selbst bei 20 °C Lagerungstemperatur durch Wasserzugabe ein niedrigerer Kontaktwinkel erhalten wurde als ohne Wasserzugabe.

Die zentrale Frage, ob nun durch Variation dieser Bedingungen eine Oberflächensegregation induziert wurde, konnte mittels Messungen des temperaturabhängigen „captive bubble“ Kontaktwinkels beantwortet werden. Abbildung 85 ist zu entnehmen, dass nur für die Präparationsbedingungen einer Lagerungstemperatur von 20 °C und einer Wasserzugabe von 1 % der Schichten mit Additiv #4 PBA-*b*-PNIPAAm bei 40 °C ein höherer Kontaktwinkel nachgewiesen werden konnte als bei 20 °C. Alle anderen Schichten wiesen wie die reinen PBMA-Schichten einen niedrigeren Kontaktwinkel bei 40 °C als bei 20 °C auf. Desweiteren kann dieser Abbildung entnommen werden, dass durch Wasserzugabe niedrigere „captive bubble“ Kontaktwinkel bei 20 °C erhalten wurden als ohne Wasserzugabe und dass die Lagerungstemperatur ansonsten keinen Einfluss auf diesen Kontaktwinkel besaß.

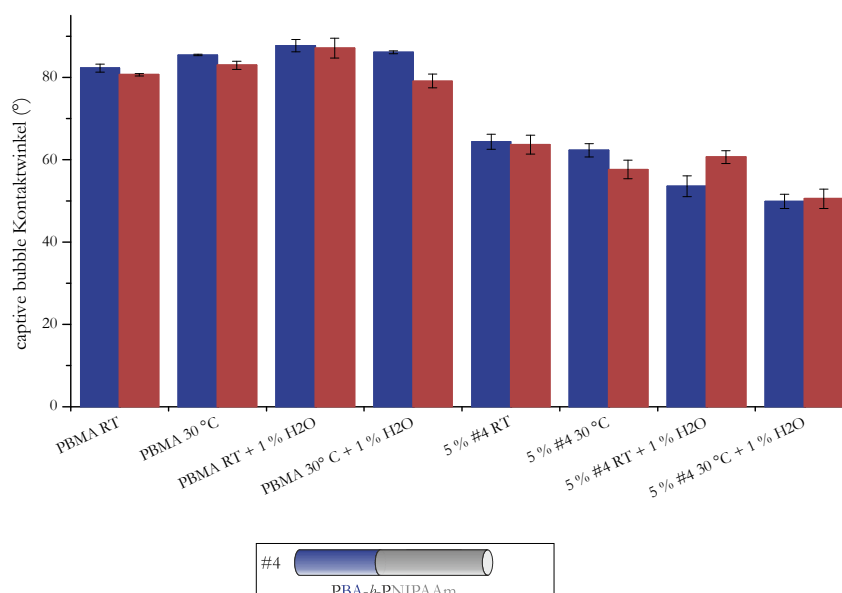


Abbildung 85. Temperaturabhängiger Kontaktwinkel („captive bubble“) der Luftseite von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Temperatur während der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung und der Einfluss von 1 Gew.-% Wasser für #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm): ■ 20 °C; ■ 40 °C.

Für das kleine Additiv #6 PBA-*b*-PNIPAAm konnten weitere Beobachtungen gemacht werden. Zunächst ist Abbildung 86 zu entnehmen, dass alleine die Verlangsamung der Lösungsmittelverdampfung durch Änderung der Präparationsbedingungen in den Petri-Schalen dazu führte, dass alle Schichten temperaturschaltbar waren (die Kontaktwinkel sind im Gegensatz zu den reinen PBMA-Schichten bei 40 °C höher als bei 20 °C). Der Grad der Schaltbarkeit, das heißt die Differenz der Kontaktwinkel bei 20 °C und 40 °C, konnte durch die anderen Variationen aber noch weiter beeinflusst werden. So ist eindeutig zu erkennen, dass die Lagerung bei 30 °C einen kleineren Grad der Schaltbarkeit nach sich zog. Dem entgegengesetzt induzierte die Zugabe von Wasser einen positiven Effekt in Bezug auf die Schaltbarkeit.

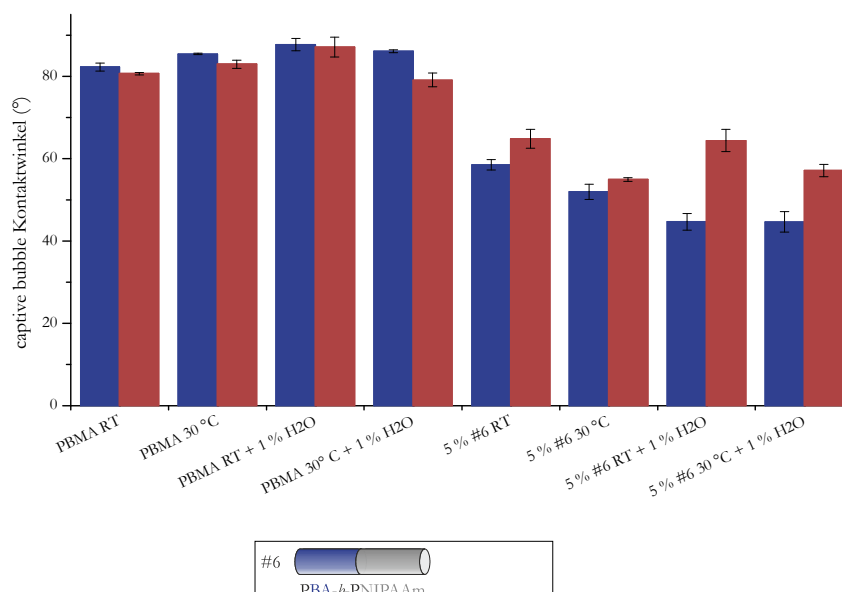


Abbildung 86. Temperaturabhängiger Kontaktwinkel („captive bubble“) der Luftseite von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Temperatur während der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung und der Einfluss von 1 Gew.-% Wasser für #6 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 25\,000$  g/mol, 51 % PNIPAAm): ■ 20 °C; ■ 40 °C.

Wie bereits für Blockcopolymer #4 beobachtet, waren die Kontaktwinkel bei 20 °C für eine Schichtenpräparation unter Zugabe von Wasser die geringsten.

Aus diesen Ergebnissen konnte geschlossen werden, dass für beide Additive unter den Bedingungen einer Lagerungstemperatur bei Raumtemperatur und der Zugabe von Wasser zu 1 Vol.-% eine vollständige Oberflächensegregation erhalten werden konnte.

Im weiteren Verlauf der Optimierung wurde somit die Schichtenpräparationsmethode in den Petri-Schalen beibehalten und die Verdampfung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur (20 °C) vollzogen.

### Präparation der Schichten in geschlossenen Petri-Schalen – Variation der des Anteils an Wasser

Die folgenden Versuche zielten darauf, die Oberflächensegregationsbedingungen vor allem für Additiv #4 PBA-*b*-PNIPAAm zu optimieren. In den vorangegangenen Versuchen konnten für das kleinere Additiv #6 PBA-*b*-PNIPAAm bereits geeignete Bedingungen gefunden werden. Die erhaltenen Eigenschaften der Schichten waren für Additiv #6 immer besser als für #4. Daher wurde vermutet, dass die Präparationsbedingungen für Additiv #4 noch weiter optimiert werden können. Dazu wurden die vorangegangenen Bedingungen gleich gehalten, der Anteil an Wasser in der Polymerlösung jedoch variiert.

Abbildung 87 zeigt, dass durch die Erhöhung des Wasseranteils auf 3 Vol.-% der über ATR-IR-Spektroskopie nachweisbare Anteil an PNIPAAm auf der Luftseite erhöht werden konnte. Eine weitere Erhöhung des Wasseranteils auf 5 Vol.-% zeigte wiederum keine Verbesserung über diese Methode (die jeweiligen Glasseiten wurden nicht vermessen).

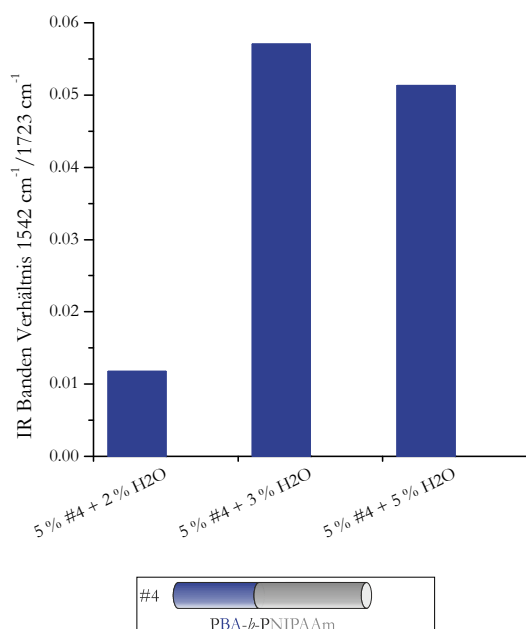


Abbildung 87. Verhältnis der Amid- zur Esterbande von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 in Abhängigkeit vom Anteil an Wasser in der Ausgangslösung für #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm): ■ Luftseite der Schicht.

Im Gegensatz dazu wies die Schicht, die aus einer Lösung mit 3 % Wasseranteil präpariert wurde, im Vergleich zu den Schichten aus 2 % und 5 % Wasseranteil den höchsten Kontaktwinkel der Luftseite auf (siehe Abbildung 88). Jedoch ist dieser immer noch reduziert im Vergleich zu reinem PBMA. Für die Glasseiten konnte für alle Schichten ein Kontaktwinkel vergleichbar zu dem von reinem PBMA gemessen



werden. Dennoch zeigte die Schicht, die aus einer Lösung mit 5 % Wasseranteil präpariert wurde, den niedrigsten Kontaktwinkel und daher auch schon eine leichte Abweichung zu der Glasseite von reinem PBMA auf.

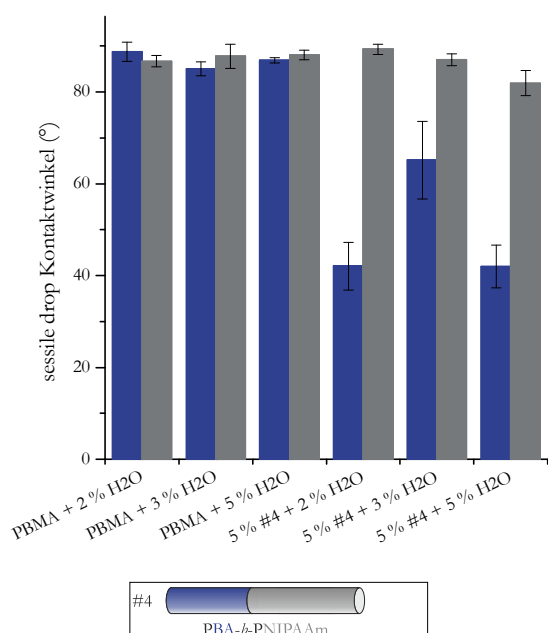


Abbildung 88. Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 in Abhängigkeit vom Anteil an Wasser in der Ausgangslösung für #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm): ■ Luftseite der Schicht; ■ Glasseite der Schicht.

Der Grad der Funktionalität wurde über Messung der temperaturabhängigen Kontaktwinkel bei 20 °C und 40 °C bestimmt (siehe Abbildung 89).

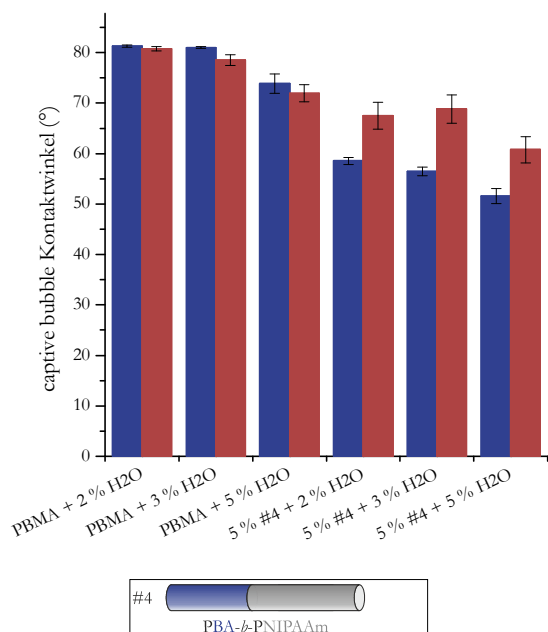


Abbildung 89. Temperaturabhängiger Kontaktwinkel („captive bubble“) der Luftseite von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 in Abhängigkeit vom Anteil an Wasser in der Ausgangslösung für #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm): ■ 20 °C; ■ 40 °C.

Alle Schichten mit Additiv #4 wiesen einen höheren Kontaktwinkel bei 40 °C als bei 20 °C auf, was auf eine Oberflächensegregation des Additivs auf der Luftseite schließen lässt. Der Grad der Schaltbarkeit ist für eine Schicht mit 3 % Wasser in der Polymerlösung am größten.

Desweiteren ist zu beachten, dass die Referenzoberfläche aus reinem PBMA, die aus einer Lösung mit 5 % Wasser erhalten wurde, niedrigere Kontaktwinkel aufwies als bisher erhalten wurden. Dies bedeutet, dass unter diesen Bedingungen bereits ein Einfluss auf die Hauptkomponente und Bulk-Struktur genommen wurde. Dies war nicht wünschenswert.

Insgesamt wurde also ein Wasseranteil von 3 Vol.-% in der Polymerlösung als eine Optimierung der vorangegangenen Bedingungen angesehen. Diese Bedingungen wurden in den weiteren Kapiteln auch auf alle anderen synthetisierten NIPAAm-haltigen Polymere angewendet.

### Präparation der Schichten in geschlossenen Petri-Schalen – Optimierung der Schichtpräparationsbedingungen für #4 PBA-*b*-PNIPAAm

Eine abschließende Betrachtung zur Optimierung der Schichtenpräparation wurde für Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm durchgeführt. Dazu wurden die oben gewählten Bedingungen mit 3 Vol.-% Wasserzusatz in der Polymerlösung als Referenzbedingungen gewählt (in den folgenden Abbildungen als (a) bezeichnet). Es wurde getestet, ob eine Verdopplung des Lösungsmittelvolumens und damit eine deutlich verlangsamte Zeit bis zur Ausbildung einer festen Schicht positive Auswirkungen auf die Funktionalität der Schichten besitzt (im Folgenden als (b) bezeichnet). Dabei wurde zwar die Polymerkonzentration in Lösung auf 5 g/L herabgesetzt, dadurch, dass aber insgesamt das doppelte Volumen an Lösung in die Petri-Schale gegeben wurde (10 mL), sollte die Menge und Zusammensetzung der entstehende Schicht der einer aus 5 mL 10 g/L Lösung entsprechen. Desweiteren wurde der Wasseranteil nochmals verdoppelt auf 6 Vol.-% (Bedingung (c)), der Additivanteil wurde auf 10 Gew.-% heraufgesetzt (Bedingung (d)) oder auf 2 Gew.-% herabgesetzt (Bedingung (e)).

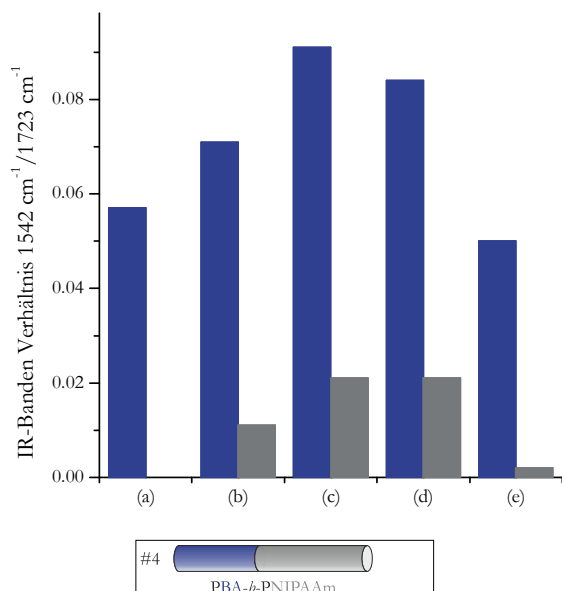


Abbildung 90. Verhältnis der Amid- zur Esterbande von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 für #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) als Additiv (a) 5 Gew.-% #4 mit 3 Gew.-% H<sub>2</sub>O, (b) Verdopplung des Lösungsmittelanteils: 5 g/L #4 mit 3 Gew.-% H<sub>2</sub>O, (c) Verdopplung des Anteils an Wasser auf 6 Gew.-%, (d) Verdopplung des Additivanteils auf 10 Gew.-% und (e) Erniedrigung des Additivanteils auf 2 Gew.-%: ■ Luftseite der Schicht; ■ Glasseite der Schicht.

Abbildung 90 ist zu entnehmen, dass zwar der über ATR-IR-Spektroskopie nachweisbare Anteil an PNIPAAm auf der Luftseite durch die Verdopplung des Anteils an Wasser (Bedingung (c)) nochmals

heraufgesetzt wurde, jedoch für alle Bedingungen außer der Referenzbedingung ein gewisser Anteil an PNIPAAm auch auf der Glasseite nachgewiesen werden konnte. Dies bedeutet, dass nur unter den Referenzbedingungen (3 Vol.-% Wasser, 10 g/L Polymerkonzentration) eine selektive Migration des Blockcopolymers zur Luftseite hin beobachtet werden konnte.

Der „sessile drop“ Kontaktwinkel der Luftseiten der Schichten war für alle verschiedenen Beschichtungsbedingungen vergleichbar (siehe Abbildung 91). Der bereits oben beobachtete Effekt, dass ein erhöhter Wasseranteil auch Einfluss auf die Bulk-Struktur besitzt, konnte auch hier durch den erniedrigten Kontaktwinkel der Glasseite der Bedingungen (c) (6 % Wasseranteil) bestätigt werden. Alle anderen Schichten wiesen einen zur Referenzoberfläche vergleichbaren Kontaktwinkel der Glasseite auf. Besonders hervorzuheben ist die große Standardabweichung der Luftseite der Schicht mit nur 2 % Additivanteil (Bedingungen (e)). Dieser geringe Additivanteil resultiert in einer inhomogenen Verteilung auf der Luftseite der Schicht.

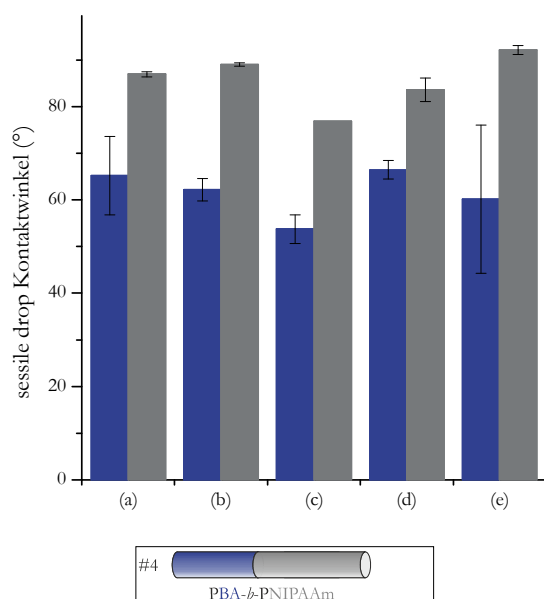



Abbildung 91. Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 für #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) als Additiv (a) 5 Gew.-% #4 mit 3 Gew.-% H<sub>2</sub>O, (b) Verdopplung des Lösungsmittelanteils: 5 g/L #4 mit 3 Gew.-% H<sub>2</sub>O, (c) Verdopplung des Anteils an Wasser auf 6 Gew.-%, (d) Verdopplung des Additivanteils auf 10 Gew.-% und (e) Erniedrigung des Additivanteils auf 2 Gew.-%: ■ Luftseite der Schicht; ■ Glasseite der Schicht.

Dies konnte auch gezeigt werden, indem die Hysteresen der Luftseiten und der Glasseiten der einzelnen Beschichtungen vermessen werden. Hier wies die Schicht mit nur 2 % Additiv (Bedingung (e)) ebenfalls eine sehr hohe Hysterese der Luftseite auf (siehe Tabelle 19). Jedoch wies die Referenzoberfläche auf der Luftseite ebenfalls mit  $28.8^\circ \pm 9.1^\circ$  einen relativ hohen Wert der Hysterese auf. Besonders zu betonen ist, dass die Hysterese der Glasseite für die Referenzbedingungen am niedrigsten war. Dies bestätigt die Ergebnisse der ATR-IR-Spektroskopie, die besagten, dass für alle anderen Bedingungen auch ein gewisser Anteil an PNIPAAm auf der Glasseite nachgewiesen werden konnte. Lediglich die Verdopplung des Lösungsmittelanteils konnte zu einer Hysterese der Glasseite der resultierenden Schicht führen, die ebenfalls gering, jedoch immer noch größer als die der Referenzbedingungen war.

Tabelle 19. Kontaktwinkelhysterese der Luft- und Glasseite von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500\text{ g/mol}$ , 57 % PNIPAAm) als Additiv für variierende Präparationsbedingungen.

	Luftseite (°)	Glasseite (°)
(a) 5 Gew.-% #4 mit 3 Gew.-% H <sub>2</sub> O	28.8 ± 9.1	10.4 ± 1.3
(b) Verdopplung des Lösungsmittelanteils: 5 g/L #4 mit 3 Gew.-% H <sub>2</sub> O	23.3 ± 6.7	13.2 ± 2.0
(c) Verdopplung des Anteils an Wasser auf 6 Gew.-%	22.5 ± 3.5	23.2 ± 0.0
(d) des Additivanteils auf 10 Gew.-%	23.5 ± 3.6	15.2 ± 0.4
(e) Erniedrigung des Additivanteils auf 2 Gew.-%	25.5 ± 7.0	17.9 ± 5.0

Anschließend wurde auch der Grad der Schaltbarkeit der Schichten aus den unterschiedlichen Bedingungen durch temperaturabhängige Kontaktwinkel bestimmt. Wie Abbildung 92 zu entnehmen ist, konnte die größte Differenz zwischen dem Kontaktwinkel bei 40 °C und bei 20 °C für die Bedingungen (b) (Verdopplung des Lösungsmittelanteils) verzeichnet werden. Im Vergleich zur Referenzoberfläche (a) konnte der Grad der Funktionalität auch durch die Erhöhung des Wasseranteils auf 6 % (Bedingungen (c)) und durch die Verdopplung des Additivanteils auf 10 % (Bedingungen (d)) erzielt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die unterschiedlichen Präparationsbedingungen zu unterschiedlichen Ergebnissen jedoch zu keiner vollständigen Verbesserung der resultierenden Oberflächeneigenschaften führte. Daher werden im Folgenden die hier als Referenzbedingungen (a) beschriebenen Bedingungen (Verdampfung in geschlossenen Petri-Schalen für eine Woche mit einem Lösungsmittelgemisch von EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% Wasser und 5 Gew.-% Additiv) im weiteren Verlauf auf alle anderen NIPAAm-haltigen Polymere angewendet. Die so erhaltenen Schichten wiesen alle eine Schichtdicke von 8-9 µm auf, die über eine µm-Schraube bestimmt werden konnte.

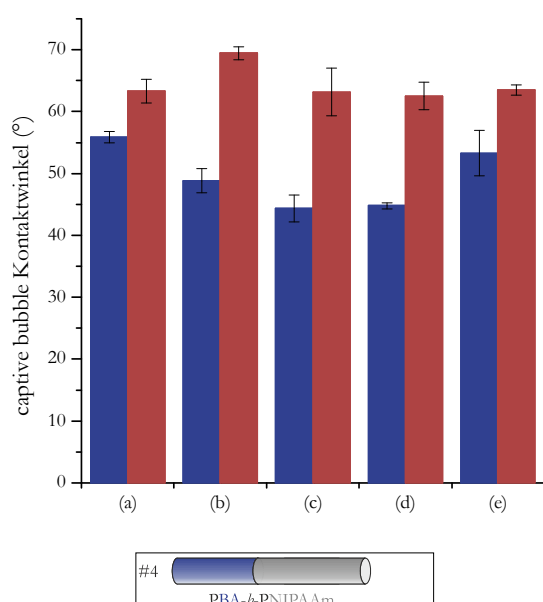


Abbildung 92. Temperaturabhängiger Kontaktwinkel („captive bubble“) der Luftseite von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 für #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500\text{ g/mol}$ , 57 % PNIPAAm) als Additiv (a) 5 Gew.-% #4 mit 3 Gew.-% H<sub>2</sub>O, (b) Verdopplung des Lösungsmittelanteils: 5 g/L #4 mit 3 Gew.-% H<sub>2</sub>O, (c) Verdopplung des Anteils an Wasser auf 6 Gew.-%, (d) Verdopplung des Additivanteils auf 10 Gew.-% und (e) Erniedrigung des Additivanteils auf 2 Gew.-%: ■ 20 °C; ■ 43 °C.

### 5.3.2.1.2 ATR-IR-Spektroskopie

Die oberflächensensitive Methode der ATR-IR-Spektroskopie wurde angewendet, um die Anhäufung der NIPAAm-haltigen Polymerarchitektur auf der Luftseite der entstehenden Schicht zu verfolgen. Um die Selektivität der Anhäufung beurteilen zu können, wurden im Vergleich auch die Glasseiten der Schichten vermessen. Es wurden alle in dieser Arbeit synthetisierten Block- und Pfropfcopolymere mit PNIPAAm verwendet, um den Einfluss der Architektur, der Molmasse und des Blockverhältnisses auf die Oberflächensegregation zu bestimmen. Auch das Homopolymer #1 PNIPAAm wurde als Additiv zu PBMA hinzugegeben. Die resultierende Schicht war jedoch nicht vollständig glatt und zudem so brüchig, dass sie nicht vermessen werden konnte.

Die Ergebnisse der ATR-IR-Spektroskopie in Abbildung 93 zeigen, dass alle Additive im Oberflächenvolumen der Luftseite der Beschichtungen angehäuft wurden, da die Verhältnisse der IR-Banden für alle Additive auf der Luftseite am größten waren. Dabei stimmte die Gesamtmenge an PNIPAAm, die an der Luftseite gefunden wurde, sehr gut mit der absoluten Menge an PNIPAAm im Polymer überein. Blockcopolymere #2 und #5 und Pfropfcopolymer #7 besitzen die größte molare Masse an PNIPAAm. Diese Polymere zeigten auch die höchsten Verhältnisse der Amid- zur Esterbande. Für die Additive #3, #6 und #8 mit den geringsten Molmassen an PNIPAAm wurden auch die niedrigsten Bandenverhältnisse detektiert. Zu beachten ist hier jedoch, dass das Blockcopolymer #3 nicht vollständig in der verwendeten Lösung aus EtOAc:*n*-PrOH mit 3 % Wasser löslich war. Zur Schichtenpräparation wurde lediglich die überstehende Lösung verwendet. Dies bedeutet, dass der Gesamtanteil an Additiv #3 geringer ist als für alle anderen Additive.

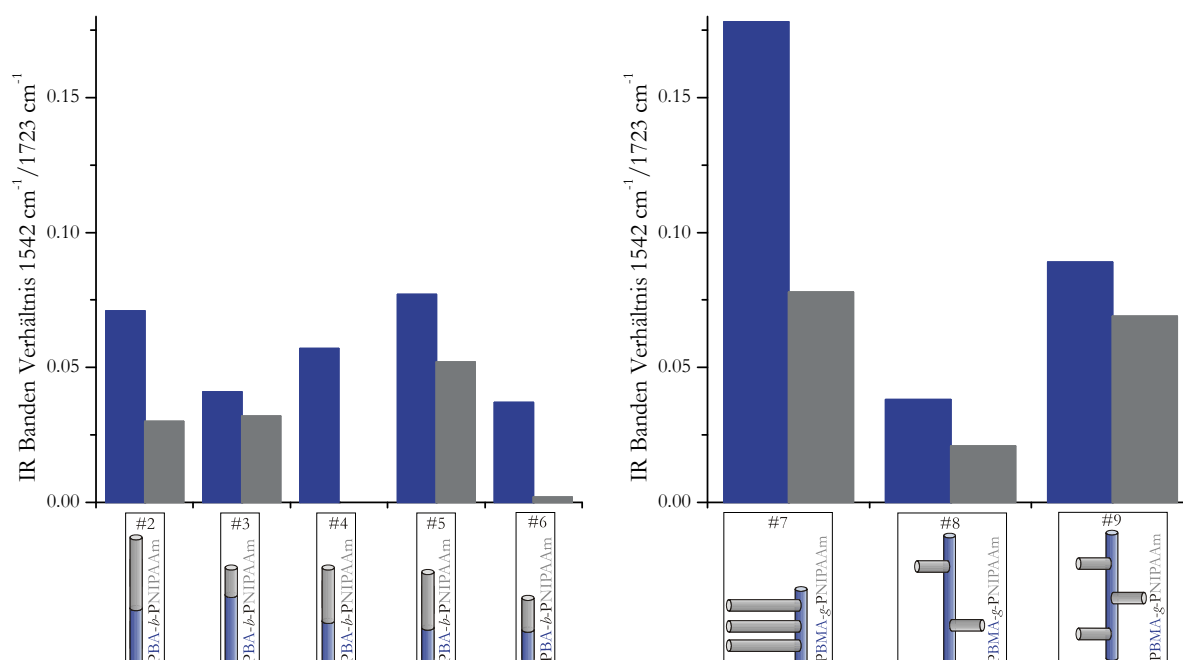


Abbildung 93. Verhältnis der Amid- zur Esterbande von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O für 5 Gew.-% Additiv NIPAAm-haltiger Polymere: ■ Luftseite der Schicht; ■ Glasseite der Schicht.

Trotz dieser Übereinstimmung konnte mit Ausnahme von Blockcopolymer #4 und #6 auf allen Glasseiten der Schichten ebenfalls PNIPAAm-Banden identifiziert werden. Dies bedeutet, dass lediglich

für PBA-*b*-PNIPAAm #4 und #6 eine selektive Migration des Additivs ausschließlich zur Luftseite der Beschichtung hin zu beobachten war.

Um den Einfluss des hydrophilen Glases der Petri-Schalen auf der Glasseite der Beschichtung besser einschätzen zu können, wurden zusätzliche Versuche zur Oberflächenanreicherung mit dem unter den bisherigen Bedingungen am schlechtesten angereicherten Additiv #5 auf hydrophob silanisiertem Glas durchgeführt.

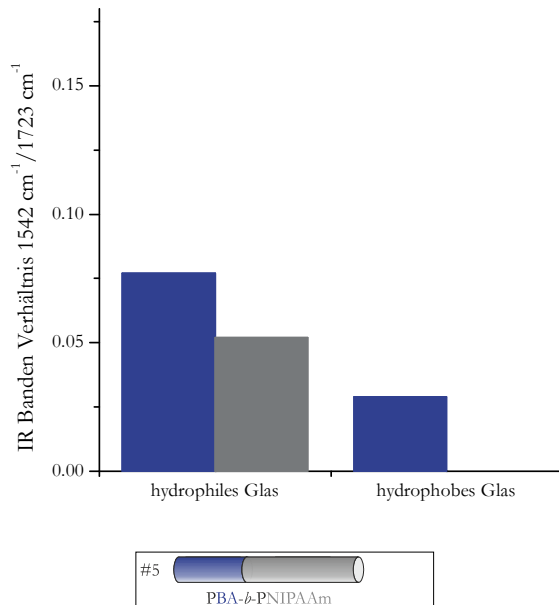


Abbildung 94. Verhältnis der Amid- zur Esterbande von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O für 5 Gew.-% #5 PBA-*b*-PNIPAAm auf hydrophilem (spontan benetzbarem) und auf hydrophobem (CA =  $71.8^\circ \pm 14.2^\circ$ ) Glas: ■ Luftseite der Schicht; ■ Glasseite der Schicht.

Wie aus Abbildung 94 zu erkennen, konnte durch die Verwendung von Glas mit einem Kontaktwinkel von  $71.8^\circ \pm 14.2^\circ$  eine Verbesserung der selektiven Anreicherung zur Luftseite hin erhalten werden. Jedoch hat die nachweisbare Menge an PNIPAAm auf der Luftseite erstaunlicherweise auch abgenommen.

### 5.3.2.1.3 Kontaktwinkelmessungen („sessile drop“)

Zur weiteren Charakterisierung der Oberflächenanreicherung der NIPAAm-haltigen Additive wurden statische und dynamische Kontaktwinkel der Luft- und der Glasseite der Schichten gemessen. Die Ergebnisse dieser Methode beschreiben ein noch kleineres Oberflächenvolumen (ca. die obersten 5 Å der Schicht<sup>[69]</sup>) als die über ATR-IR-Spektroskopie erhaltenen Verhältnisse (oberster 1 µm der Schicht<sup>[69]</sup>). Wie aus Abbildung 95 zu erkennen ist, veränderte die Zugabe von PBA-*b*-PNIPAAm zu PBMA den Kontaktwinkel der Luftseite von  $92.1^\circ \pm 0.5^\circ$  für reines PBMA auf Werte um  $65^\circ$ . Dies bedeutet, dass die Eigenschaften der Luftseite für alle Blockcopolymer-Additive bis auf #3 in der gleichen Weise geändert wurden. Zu betonen ist hier nochmals, dass Additiv #3 nicht vollständig in der Schichtenpräparationslösung löslich war und daher der Anteil dieses Additivs in der resultierenden Schicht geringer war als für alle anderen Blockcopolymere.

Im Gegensatz zu den erhaltenen Werten für die Blockcopolymere wiesen die Schichten mit den Pfropfcopolymeren als Additiv zwar auch alle vergleichbare Kontaktwinkel auf, diese entsprachen aber mit einem Wert um  $85^\circ$  nicht denen der mit den Blockcopolymeren erhaltenen. Dies bedeutet, dass hier ein klarer Einfluss der Polymerarchitektur auf die resultierenden Benetzungseigenschaften der Luftseite der Schichten zu sehen ist.

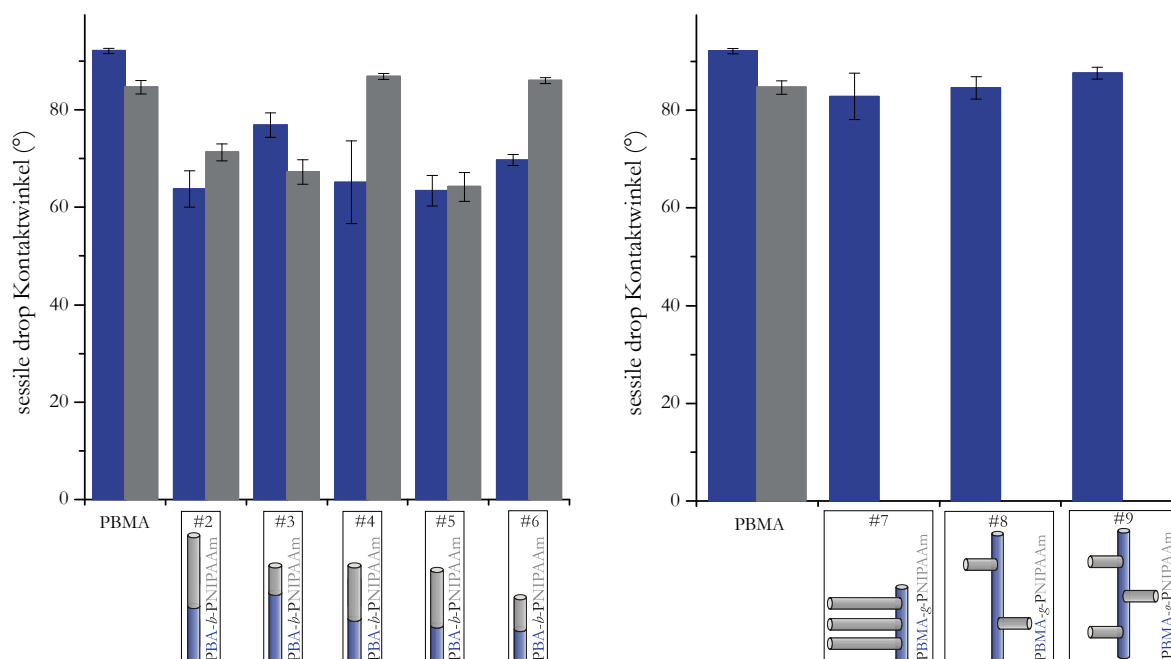





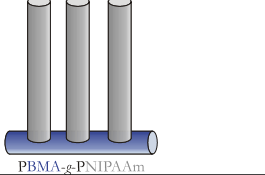
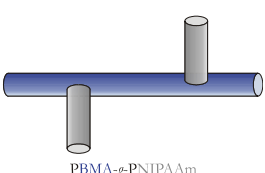
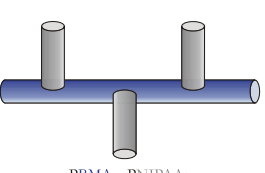


Abbildung 95. Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O für 5 Gew.-% Additiv NIPAAm-haltiger Polymere: ■ Luftseite der Schicht; ■ Glasseite der Schicht.

Vergleicht man die Kontaktwinkel der Glasseiten der Schichten mit Blockcopolymeren als Additiv, so konnte lediglich für Additiv #4 und #6 ein Wert gemessen werden, der dem vom reinen PBMA auf der Glasseite entsprach. Für alle anderen Glasseiten konnte hydrophilere Kontaktwinkel gemessen werden, was auch mit der Beobachtung der ATR-IR-Spektroskopie korreliert, dass auf diesen Glasseiten noch gewisse Anteile an PNIPAAm nachgewiesen werden konnten. Besonders für Additiv #5 konnte kein Unterschied im Kontaktwinkel der Luft- und Glasseite nachgewiesen werden (Luftseite:  $63.4^\circ \pm 3.1^\circ$ ; Glasseite:  $64.2^\circ \pm 3.0^\circ$ ). Durch die Wiederholung des Versuches mit Additiv #5 auf hydrophobem Glas konnte der Kontaktwinkel der Luftseite beibehalten werden (Luftseite  $61.1^\circ \pm 13.1^\circ$ ), jedoch konnte der Kontaktwinkel der Glasseite auf  $77.9^\circ \pm 0.3^\circ$  erhöht werden. Dies stimmte mit den Ergebnissen der ATR-IR-Spektroskopie überein, wonach durch die Verwendung von hydrophobem Glas kein PNIPAAm mehr auf der Glasseite nachgewiesen werden konnte (Eine Vergleichsvermessung von PBMA auf hydrophobem Glas war auf Grund der Brüchigkeit der Schicht nur auf der Luftseite möglich; der erhaltene Wert von  $88.2^\circ \pm 1.4^\circ$  stimmte sehr gut mit dem auf hydrophilem Glas überein).

Die Schichten mit den Pfropfcopolymeren als Additiv waren ebenfalls zu brüchig, um sie so von den Petri-Schalen abzulösen, so dass eine Vermessung der Glasseite mittels Kontaktwinkel nicht möglich war.

Tabelle 20. Kontaktwinkelhysterese der Luft- und Glasseite von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit unterschiedlichen NIPAAm-haltigen Polymerarchitekturen.

PBMA + 5 Gew.-% Additiv	Luftseite (°)	Glasseite (°)
PBMA	11.7 ± 0.4	8.3 ± 2.3
#2  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	29.9 ± 2.1	31.9 ± 13.3
#3  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	23.4 ± 7.4	21.4 ± 2.8
#4  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	28.8 ± 9.1	10.4 ± 1.3
#5  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	28.1 ± 3.7	21.6 ± 3.0
#6  PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	32.6 ± 1.4	12.8 ± 1.7
#7  PBMA- <i>g</i> -PNIPAAm	22.0 ± 4.3	
#8  PBMA- <i>g</i> -PNIPAAm	26.0 ± 1.7	
#9  PBMA- <i>g</i> -PNIPAAm	18.6 ± 8.9	

Zusätzlich zu den statischen Kontaktwinkeln wurden auch dynamische „sessile drop“ Kontaktwinkel gemessen. Die Ergebnisse in Tabelle 20 konnten die oben getroffenen Aussagen bestätigen. Durch den Zusatz von PBA-*b*-PNIPAAm konnten die Eigenschaften der Luftseiten der Schichten im Vergleich zu reinem PBMA für alle Additive drastisch verändert werden. Jedoch zeigten nur Additiv #4 und #6 auf der Glasseite eine vergleichbare Hysterese zu PBMA. Durch die Versuchswiederholung auf hydrophobem Glas mit Additiv #5 konnte die Hysterese der Glasseite auf  $15.6^\circ \pm 4.2^\circ$  reduziert werden.

Im Gegensatz zu den statischen Kontaktwinkeln unterschieden sich die Hysteresen der Luftseiten der Schichten mit den unterschiedlichen Pfropfcopolymeren stark von denen für reines PBMA.

#### 5.3.2.1.4 Kontaktwinkelmessungen („captive bubble“)

Um die Funktionalität der hergestellten Beschichtungen zu bestimmen, wurden „captive bubble“ Kontaktwinkel unterhalb und oberhalb der LCST von PNIPAAm gemessen. Durch Vergleich der Kontaktwinkel bei 20 °C konnten zunächst Unterschiede zwischen den einzelnen Additiven beobachtet werden, die über die „sessile drop“ Methode nicht ersichtlich waren (siehe Abbildung 96 und Abbildung 95). Es wurde deutlich, dass für das größte Blockcopolymer #2 auch der niedrigste Kontaktwinkel und



somit die hydrophilste Oberfläche erhalten wurde. Jedoch konnten mit dem kleinsten Blockcopolymer #6 mit sehr kurzen PNIPAAm-Ketten niedrigere Kontaktwinkel erhalten werden als mit den Additiven #3, #4 und #5. Auch bei den Pfropfcopolymeren konnte ein leichter Unterschied der Kontaktwinkel in Abhängigkeit vom Additiv erkannt werden. Hier zeigte die Schicht mit dem Pfropfcopolymer #9 die hydrophilsten Oberflächeneigenschaften.

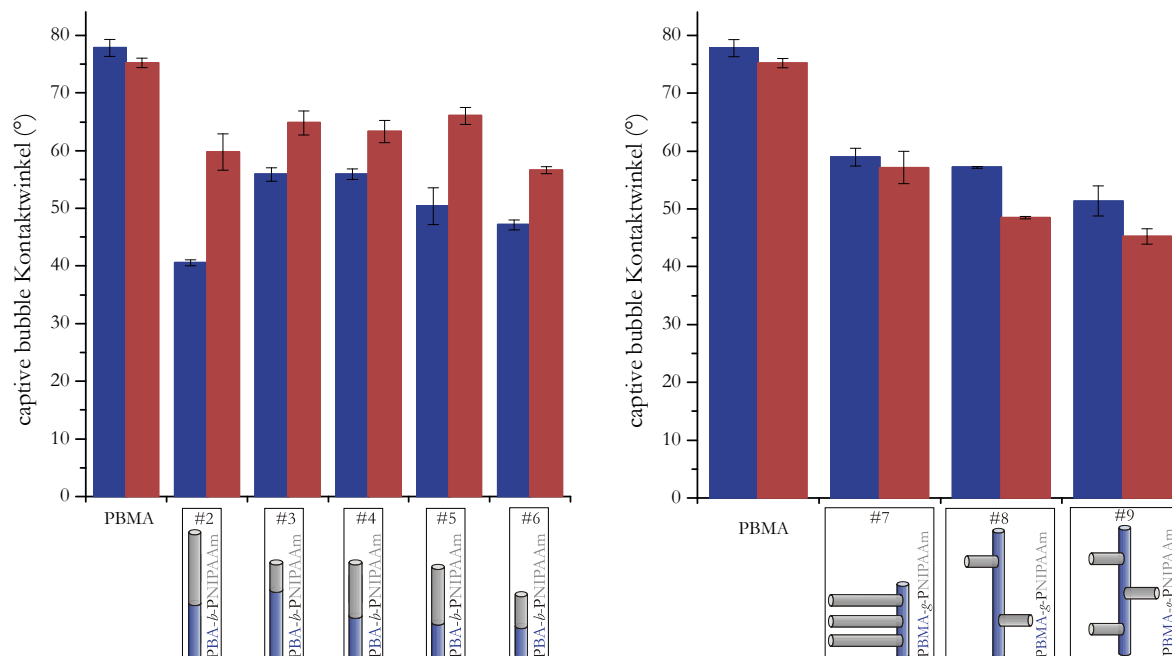


Abbildung 96. Temperaturabhängiger Kontaktwinkel („captive bubble“) der Luftseite von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O für 5 Gew.-% Additiv NIPAAm-haltiger Polymere als Additiv: ■ 20 °C; ■ 43 °C.

Ein Vergleich der Kontaktwinkel bei 20 °C und 43 °C zeigte, dass alle Schichten mit Blockcopolymeren als Additive temperatur-responsive Eigenschaften besaßen, wohingegen die Schichten mit den Pfropfcopolymeren die gleichen Eigenschaften aufwiesen wie reines PBMA. Die Tatsache, dass PBMA bei 43 °C einen leicht hydrophileren Kontaktwinkel aufweist als bei 20 °C kann auf die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung zurückgeführt werden. Der höchsten Grad an Schaltbarkeit wurde für das größte Blockcopolymer #2 erhalten. Für das Additiv PBA-*b*-PNIPAAm lag somit unabhängig von dessen Molmasse und Blockverhältnis vollständige Oberflächen-segregation vor. Auch für den Versuch der Oberflächenanreicherung des Additives #5 durch die Verwendung von hydrophobem Glas während der Schichtenpräparation konnte eine Schicht mit temperatur-responsiven Eigenschaften erhalten werden.

Dennoch wurde auf Grund der vollständigen Oberflächenanreicherung an der Luftseite und der damit verbundenen Eigenschaften die Schicht mit Blockcopolymer #4 näher untersucht. Zum einen wurde die Reversibilität der Schaltbarkeit mittels Messung des temperaturabhängigen Kontaktwinkels bestimmt. Zum anderen wurden die Schichten für bis zu sechs Tage in Wasser gelagert, um die Langzeitstabilität der Funktionalisierung zu bestimmen. Wie aus Abbildung 97 ersichtlich wird, konnte die Schicht mit #4 PBA-*b*-PNIPAAm bis zu zehn Mal geschaltet werden. Nach der ersten Schaltung trat sogar eine Steigerung des Grades der Schaltbarkeit auf. Zusätzlich konnte nach Lagerung der Schichten für bis zu sechs Tage in Wasser keine Veränderung der Eigenschaften detektiert werden. Weder der

Kontaktwinkel bei 20 °C wurde größer, was auf ein Herausdiffundieren des Additivs hätte deuten können, noch wurde ein Verlust der Schaltbarkeit verzeichnet.

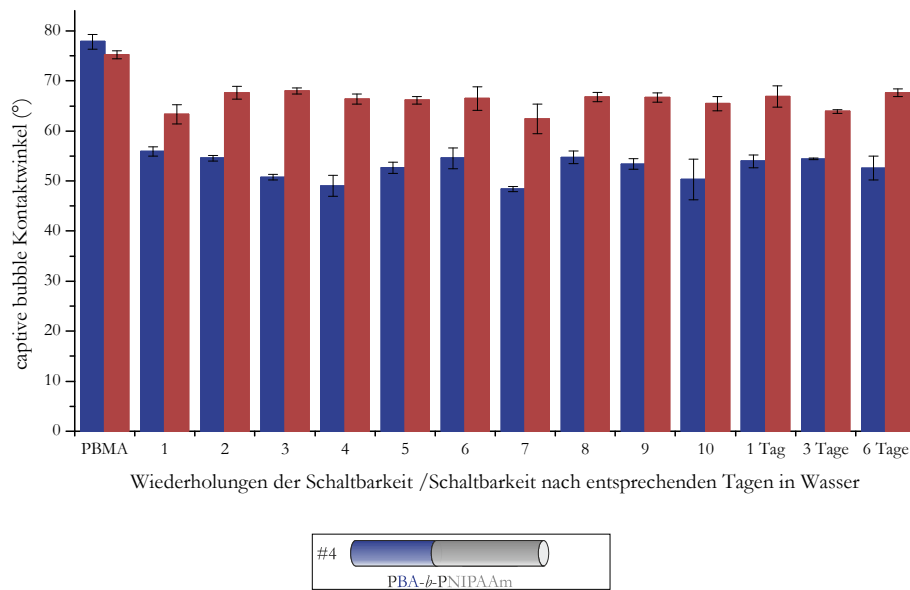


Abbildung 97. Reversibilität der Schaltbarkeit und Langzeitstabilität durch den temperaturabhängigen Kontaktwinkel („captive bubble“) der Luftseite von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O für #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm): ■ 20 °C; ■ 43 °C.

### 5.3.2.1.5 Lichtmikroskopaufnahmen

Zur weiteren Charakterisierung vor allem der unterschiedlichen Grade der Brüchigkeit der Beschichtungen wurden Lichtmikroskopaufnahmen der Schichten mit dem Additiv #4 PBA-*b*-PNIPAAm und dem Additiv #8 PBMA-*g*-PNIPAAm im Vergleich zu reinem PBMA gemacht. Wie aus Abbildung 98 ersichtlich wird, wiesen die Schichten aus reinem PBMA und mit dem Pffropfcopolymer als Additiv keine erkennbaren Strukturen auf (die für das Pffropfcopolymer erkennbaren Einschlüssen wurden als Verunreinigungen angesehen). Die Brüchigkeit während der Handhabung der Schichten war ebenfalls vergleichbar. Im Gegensatz dazu konnten die Schichten mit den Blockcopolymeren als Additiv leicht von den Petri-Schalen abgelöst werden ohne dass sie rissen. Im Bild des Mikroskops waren eindeutige Einschlüsse in der Schicht zu erkennen (siehe Abbildung 98 (b)), die die Unterschiede in der Handhabbarkeit erklären könnten.

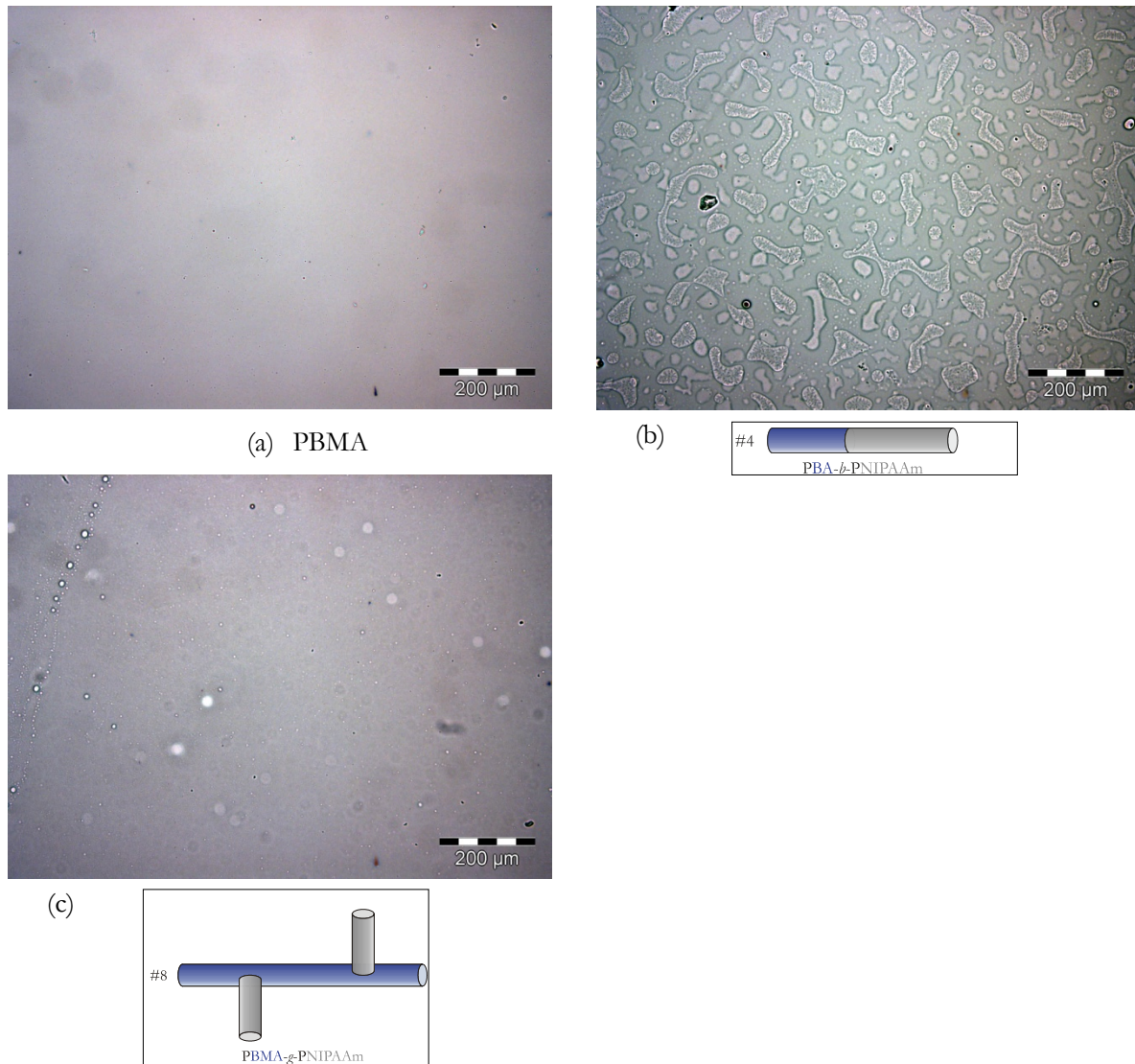
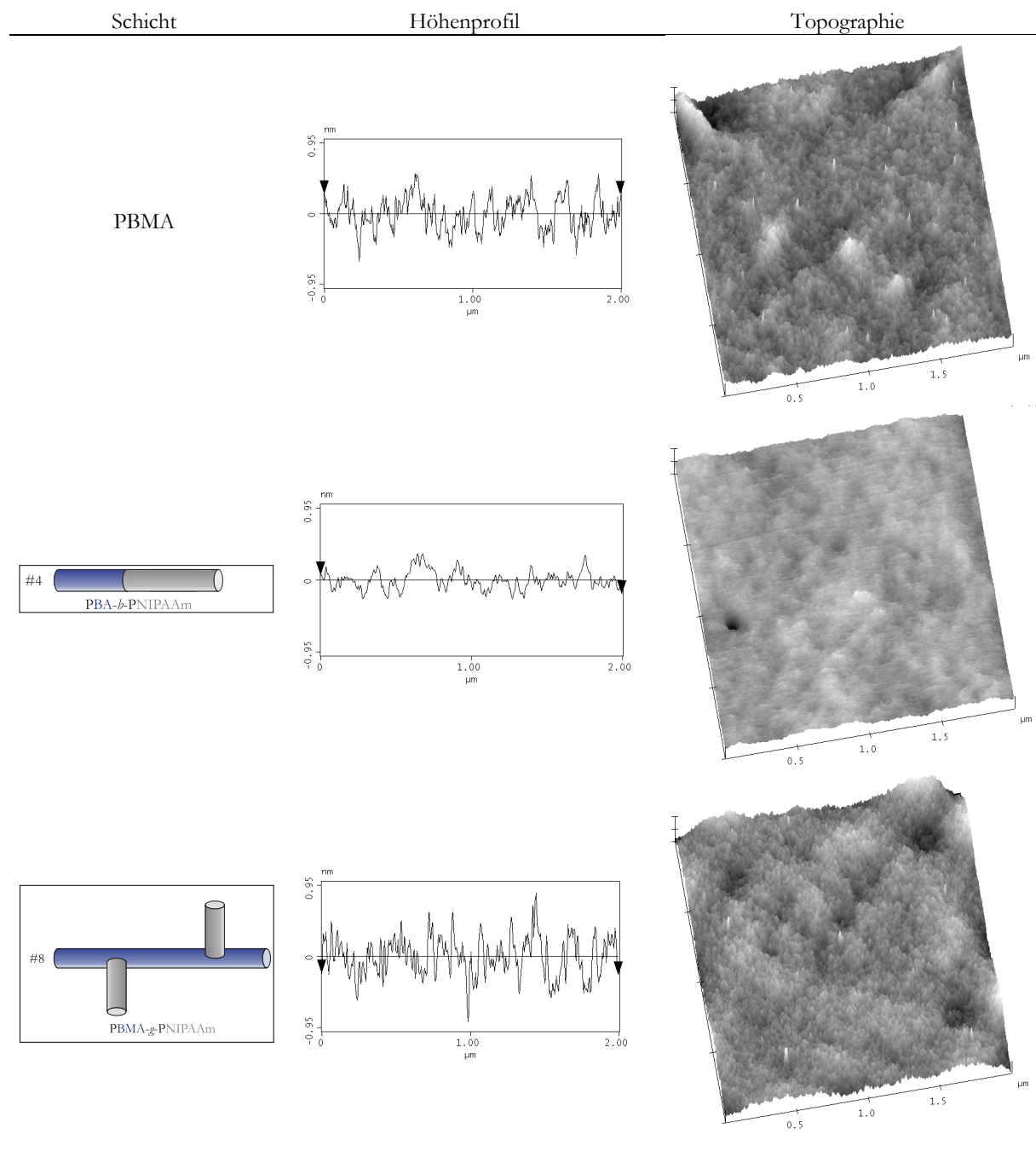


Abbildung 98. Mikroskopaufnahmen bei 100facher Vergrößerung für oberflächensegregierte Schichten bestehend aus (a) PBMA, (b) PBMA + 5 Gew.-% #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) und (c) PBMA + 5 Gew.-% #8 PBMA-*g*-PNIPAAm ( $M_n = 115\,200$  g/mol, 31 % PNIPAAm).

#### 5.3.2.1.6 Rasterkraftmikroskopie-Messungen (AFM)

Abschließend wurden die Luftseiten der oberflächensegregierten beziehungsweise oberflächenangereicherten Schichten mit Blockcopolymer #4 oder Pfropfcopolymer #8 als Additiv mittels AFM vermessen. Wie in Tabelle 21 zu sehen, konnten hier ähnliche Schlüsse gezogen werden wie aus den Lichtmikroskopieaufnahmen. Die Oberfläche der Schicht mit #8 PBMA-*g*-PNIPAAm wies sowohl im Höhenprofil als auch der Topographie sehr starke Ähnlichkeit mit der reinen PBMA-Schicht auf. Im Gegensatz dazu konnte für die Schicht, der #4 PBA-*b*-PNIPAAm als Additiv hinzugesetzt wurde, eine wesentlich glattere Oberfläche beobachtet werden.

Tabelle 21. Höhenprofil und Topographie oberflächensegregrierter Schichten bestehend aus PBMA, PBMA + 5 Gew.-% #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) oder PBMA + 5 Gew.-% #8 PBMA-*g*-PNIPAAm ( $M_n = 115\,200$  g/mol, 31 % PNIPAAm) über AFM.



### 5.3.2.2 Beschichtungen mit DMAEMAq-haltigen Polymeren

Um oberflächensegregierte Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung zu erhalten, wurde genauso vorgegangen wie bei den NIPAAm-haltigen Polymeren. Da für quarterniertes PDMAEMAq keine Hansen-Löslichkeitsparameter zu finden waren, wurde das für die PNIPAAm-Architekturen erfolgreich angewendete System bestehend aus 58.2 Vol.-% EtOAc, 38.8 Vol.-% *n*-PrOH und 3 Vol.-% Milli-Q-Wasser verwendet. Allen Schichten wurden 5 Gew.-% des funktionalen Additivs hinzugegeben. Unter diesen Bedingungen waren die methylierten Blockcopolymeren nicht löslich. Im

Folgenden sind somit nur die Ergebnisse der oktylierten und gleichzeitig methylierten Blockcopolymere PBA-*b*-PqDMAEMA dargestellt (die ausschließlich oktylierten Polymere wurden nicht getestet).

### 5.3.2.2.1 Kontaktwinkelmessungen („sessile drop“)

Ausgehend von den gleichen Charakterisierungsmethoden wie für die NIPAAm-haltigen Polymere wurden die präparierten Schichten zunächst mittels ATR-IR-Spektroskopie und „sessile drop“ Kontaktwinkelmessungen untersucht. Da die Additive PBA-*b*-PqDMAEMA keine charakteristische Bande im IR-Spektrum aufwiesen, die von denen reinen PBMA zu unterscheiden waren, konnte somit über diese Methode keine Aussage über die Oberflächenanreicherung des Additives getroffen werden. Auch die Ergebnisse des statischen Kontaktwinkels ließen keinen Schluss über eine Anhäufung der Blockcopolymere auf einer Seite der Schicht zu, da die Kontaktwinkel der Luftseite denen der Glasseite entsprachen (siehe Abbildung 99).

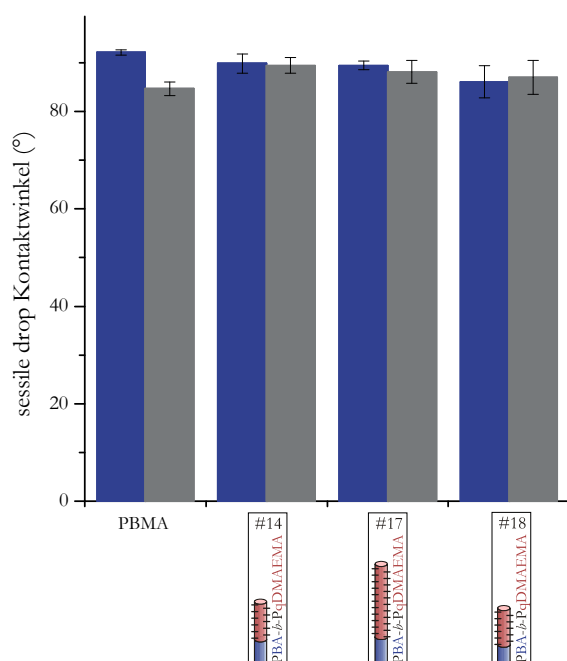





Abbildung 99. Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O für 5 Gew.-% Additiv DMAEMAq-haltiger Polymere: ■ Luftseite der Schicht; ■ Glasseite der Schicht.


Jedoch konnte durch die Vermessung des dynamischen Kontaktwinkels erkannt werden, dass die Hysteresen der Luftseiten der Beschichtungen mit PBA-*b*-PqDMAEMA als Additiv sich von denen der Glasseiten unterschieden. Wie aus Tabelle 22 zu sehen ist, wiesen dabei die kleineren Blockcopolymere #14 und #18 auf der Luftseite eine wesentlich größere Hysterese auf als PBMA und auch als die Schicht mit #17 als Additiv. Die Hysteresen der Glasseiten waren alle etwas größer als die von reinem PBMA.

Tabelle 22. Kontaktwinkelhysterese der Luft- und Glasseite von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit unterschiedlichen qDMAEMA-haltigen Blockcopolymeren.

PBMA + 5 Gew.-% Additiv	Luftseite (°)	Glasseite (°)
PBMA	11.7 ± 0.4	8.3 ± 2.3
 #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	28.6 ± 2.7	13.6 ± 3.9
 #17 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	16.4 ± 2.2	12.4 ± 1.4
 #18 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	26.5 ± 4.0	13.9 ± 3.6

Da die Methode der dynamischen Kontaktwinkelmessungen erfolgreich Unterschiede aufzeigte zwischen den Additiven und der Luft- und Glasseite, wurde sie auch unter anderem verwendet, um die Langzeitstabilität der Funktionalisierung mit PBA-*b*-PqDMAEMA zu testen. Dazu wurde das Blockcopolymer #14 als Additiv gewählt, da es direkt nach der Funktionalisierung die am stärksten von PBMA abweichende Hysterese der Luftseite der Schicht besaß. Diese Schicht wurde für 18 h und 4 Tage in PBS bei 37 °C gelagert und anschließend nochmals vermessen. Die Hysteresen, die in Tabelle 23 gezeigt sind, zeigen dabei für beide Lagerungszeiten einen Anstieg der Hysteresewerte an. Dieser ist stärker ausgeprägt für eine Lagerungszeit von 18 h als für 4 Tage, was dafür spricht, dass nach vier Tagen ein Gleichgewichtszustand erhalten wird.

Tabelle 23. Kontaktwinkelhysterese der Luftseite funktionalisierter PBMA-Schichten aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA (*M*<sub>n</sub> = 34 500 g/mol, 63 % PDMAEMA) in Abhängigkeit von der Lagerungszeit in PBS bei 37 °C.



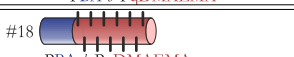
 #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	Luftseite (°)
PBMA	11.7 ± 0.4
Start	28.6 ± 2.7
nach 18 h	34.1 ± 1.2
nach 4 Tagen	30.2 ± 0.2

### 5.3.2.2.2 Quantitativer Ammoniumnachweis

Als weitere Charakterisierungsmethode wurden die Bestimmung der für den anionischen Farbstoff Natriumfluorescein zugänglichen kationischen Gruppen der Schichten mit PBA-*b*-PqDMAEMA gewählt. Dabei ist zu beachten, dass diese Methode nur eine grobe Einschätzung der Oberflächensegregation zulässt, da angenommen werden kann, dass der kleine Farbstoff nicht nur an die an der Oberfläche freiliegenden kationischen Gruppen bindet, sondern auch in der Lage sein könnte, etwas tiefer in das physikalische Polymernetzwerk einzudringen. Es könnten somit auch Ladungen nachgewiesen werden, die noch in der PBMA-Schicht verhakt und nicht segregiert sind. Wie Tabelle 24 zeigt, konnte ein deutlicher Unterschied der Konzentration an Ammoniumgruppen für die einzelnen Additive gefunden werden. Dabei wies das Blockcopolymer #14 mit einer mittleren Molmasse die höchste Konzentration an zugänglichen kationischen Gruppen auf.



Tabelle 24. Ergebnisse des quantitativen Ammoniumnachweises von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit unterschiedlichen qDMAEMA-haltigen Blockcopolymeren.

PBMA + 5 Gew.-% Additiv	kationische Gruppen (nmol/cm <sup>2</sup> )
#14  PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	6.59 ± 0.24
#17  PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	2.32 ± 0.11
#18  PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	2.18 ± 0.01

Wie bereits schon bei der Bestimmung der Kontaktwinkelhysterese erläutert (siehe 5.3.2.2.1), wurde die Schicht mit Additiv #14 ausgewählt, um einen Langzeitstabilitätstest durchzuführen. Dabei wurde sie für 18 h und 4 Tage in PBS bei 37 °C gelagert. Abbildung 100 zeigt, dass die Menge an zugänglichen kationischen Gruppen nach 18 h Stabilitätstest bereits drastisch abgenommen hat und sich dieser Wert nach 4 Tagen unter denselben Bedingungen nicht mehr wesentlich ändert. Dies bedeutet, dass unter den verwendeten Bedingungen eine Ausrichtung des Additivs stattgefunden hat, die sehr wahrscheinlich zu einem Herauslösen des Additivs geführt hat. Der verwendete Ankerblock war somit nicht in der Lage, eine vollständig stabile Verankerung des Blockcopolymers in der PBMA-Schicht zu garantieren.

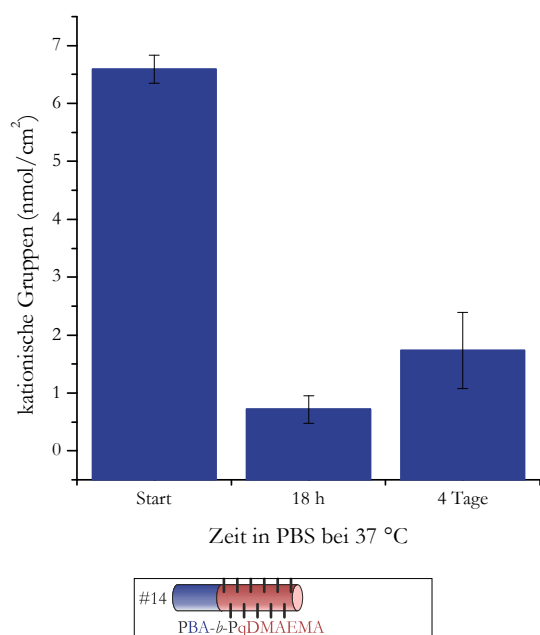


Abbildung 100. Quantitativer Ammoniumnachweis von PBMA-Filmen mit 5 Gew.% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O in Abhängigkeit von der Lagerungszeit in PBS bei 37 °C.

### 5.3.2.2.3 Zetapotentialmessungen

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Ladung einer Oberfläche stellt die Messung von Strömungspotentialen dar, aus denen die Zetapotentiale zugänglich sind. Hier ist zu beachten, dass mittels quantitativen Ammoniumnachweis und Zetapotentialbestimmung ein Unterschied in der vermessenen Schichtdicke vorliegt. Während der Farbstoff an jedes Kation bindet, das aus Wasser erreichbar ist, resultiert das Zetapotential nur aus den Kationen in der äußersten Oberflächenschicht.

Zunächst sollte die selektive Anreicherung des Additivs #14 PBA-*b*-PqDMAEMA auf einer Seite der Beschichtung bestimmt werden. Dazu wurde das Zetapotential in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Luft- und die Glasseite einer Schicht aufgenommen (siehe Abbildung 101). Es war ein deutlicher Unterschied zwischen dem Verlauf der Kurven für beide Seiten zu sehen. Während die Luftseite bis zu einem pH-Wert von ca. 9 kationische Eigenschaften aufwies, um dann bis pH 10 ein leicht negatives Zetapotential aufzuweisen, besaß die Glasseite der Schicht einen IEP um einen pH-Wert von 6. Auch die positiven Werte des Zetapotentials der Glasseite von pH 3 bis pH 6 sind geringer als die entsprechenden der Luftseite. Hier ist zu beachten, dass diese beiden Messungen mit einem Gerät durchgeführt wurden, das den Strömungsstrom messen konnte (SurPASS von Anton Paar) und somit die Oberflächenleitfähigkeit der vermessenen Probe eine untergeordnete Rolle spielen sollte. Dadurch sollte der Vergleich der Absolutwerte der Zetapotentiale zulässig sein. Insgesamt kann eindeutig gesagt werden, dass eine bevorzugte, jedoch nicht vollkommen selektive Migration der PBA-*b*-PqDMAEMAs zur Luftseite der Beschichtung hin stattgefunden hat. Ob eine vollständige Oberflächensegregation stattgefunden hat, kann jedoch nicht gesehen werden. Dies kann erst über die Funktionalität der Beschichtungen (siehe 5.4.2) belegt werden.

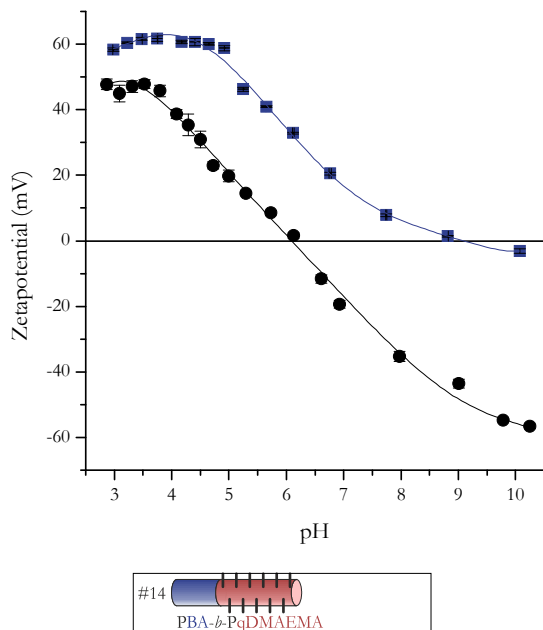


Abbildung 101. Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert für PBMA mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O für die Luft und die Glasseite der Beschichtung (vermessen mit Anton Paar Gerät): ■ Luftseite; ● Glasseite.

Im weiteren Verlauf wurden die Zetapotentiale der Luftseiten der Schichten mit den unterschiedlichen Additiven vermessen (siehe Abbildung 102). Hierbei wurde jedoch im Unterschied zu den bisher gezeigten Ergebnissen das Strömungspotential mit einem selbst gebauten Gerät vermessen und auf dessen Basis das Zetapotential berechnet.

Es ist zu erkennen, dass die Zugabe der Additive zu PBMA große Auswirkungen auf das Zetapotential im Vergleich zu einer reinen PBMA-Schicht besaß. Während reines PBMA einen IEP bei einem pH-Wert von ca. 4.5 hatte, wies eine Schicht mit dem Additiv #14 PBA-*b*-PqDMAEMA einen IEP um 9 auf und für Additiv #17 und #18 PBA-*b*-PqDMAEMA konnte kein IEP der entsprechenden Schicht im vermessenen pH-Bereich nachgewiesen werden. Zu beachten ist hier die sehr gute



Übereinstimmung der Lage des IEPs für Additiv #14 durch Vermessen des Strömungsstroms (Abbildung 101) und des Strömungspotentials (Abbildung 102). Die Additive #17 und #18 wiesen insgesamt einen vergleichbaren Verlauf des Zetapotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert auf.

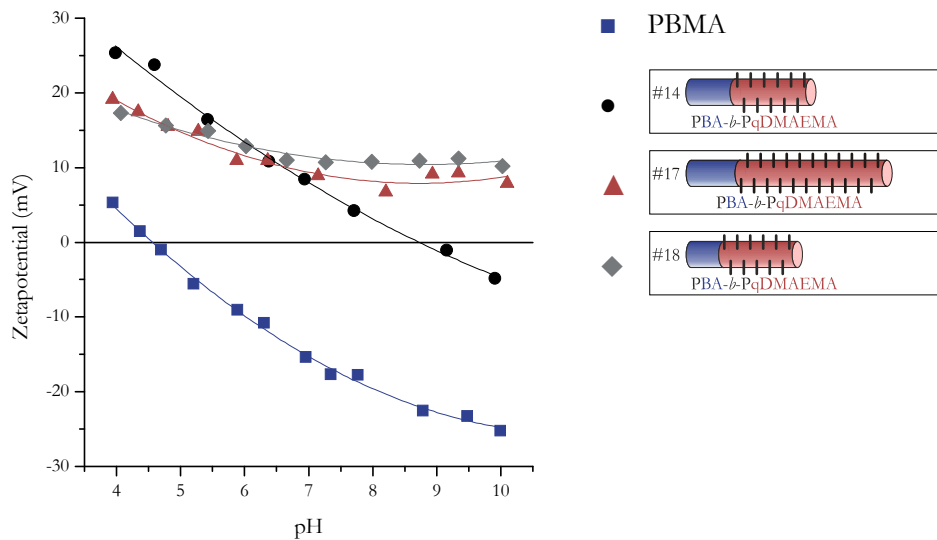


Abbildung 102. Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert für PBMA aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit 5 Gew.-% DMAEMAq-haltigen Polymeren: ■ PBMA; ● #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA); ▲ #17 PBA-*b*-PmDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA); ◆ #18 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 31\,600$  g/mol, 69 % PDMAEMA).

Ergänzend zu den bereits beschriebenen Charakterisierungen des Stabilitätstests (siehe 5.3.2.2.1 und 5.3.2.2.2) für die Schichten mit #14 PBA-*b*-PqDMAEMA als Additiv wurde auch das Zetapotential der Schichten nach 18 h und 4 Tagen in PBS bei 37 °C gemessen. Dabei ist Abbildung 103 zu entnehmen, dass die Lagerung für 18 h eine Absenkung des Zetapotentials bewirkte. Dies korreliert mit der auch über den quantitativen Ammoniumnachweis beobachteten Abnahme an nachweisbaren kationischen Gruppen. Zusätzlich verschob sich der IEP zu höheren pH-Werten hin.

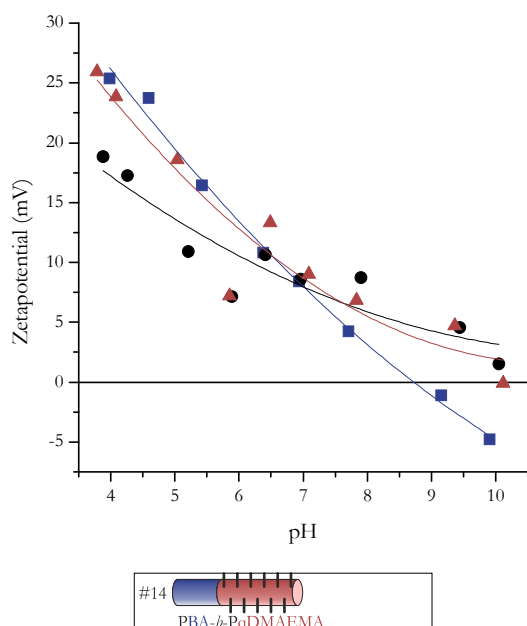


Abbildung 103. Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert für PBMA aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) in Abhängigkeit von der Lagerungszeit in PBS bei 37 °C: ■ Start; ● 18 h; ▲ 4 Tage.

Der Verlauf des Zetapotentials nach vier Tagen Lagerung in PBS bei 37 °C ähnelte insgesamt wieder dem Verlauf des Ausgangszetapotentials direkt nach Herstellung der Schichten. Jedoch war auch hier im vermessenen pH-Bereich kein IEP mehr zu finden.

### 5.3.3 Beschichtungen mit NIPAAm- und DMAEMAq-haltigen Polymeren

Mittels der Methode der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung wurden Bedingungen gefunden, unter denen sowohl die PNIPAAm-Architekturen als auch die oktylierten und methylierten Blockcopolymere löslich waren und auf der Luftseite der Beschichtung angereichert wurden. Daher war es möglich, mit diesen Bedingungen die gewünschte Zielstruktur einer gemischten Oberfläche, das heißt einer Oberfläche mit PNIPAAm und PqDMAEMA als aktiven Block, herzustellen. Dazu wurden die optimierten Bedingungen, die in 5.3.2.1.1 beschrieben sind, verwendet. Die Gesamtadditivkonzentration wurde konstant bei 5 Gew.-% gehalten, das bedeutet, es wurden 2.5 Gew.-% der PNIPAAm-haltigen und 2.5 Gew.-% der PqDMAEMA-haltigen Komponente als Additiv zu PBMA hinzugegeben.

Als jeweilige Additive wurden die auf Basis der bisherigen Ergebnisse als optimale Additive identifizierten Blockcopolymere #4 PBA-*b*-PNIPAAm und #14 PBA-*b*-PqDMAEMA verwendet. Diese Blockcopolymere besitzen unterschiedliche Polymerisationsgrade (#4: 189 Wiederholungseinheiten der aktiven Komponente; #14: 97 Wiederholungseinheiten der aktiven Komponente). Es konnte jedoch davon ausgegangen werden, dass die positive Ladung die PqDMAEMA-Ketten in eine gestrecktere Konformation zwingt als eine vergleichbare PNIPAAm-Kette. Vom Polymerisationsgrad kann somit nicht direkt auf die Länge der Ketten geschlossen werden. Aus diesem Grund wurde zusätzlich das größere #2 PBA-*b*-PNIPAAm mit einem Polymerisationsgrad von 251 Wiederholungseinheiten des PNIPAAms zur Darstellung von gemischten Beschichtungen ausgewählt.

Die Charakterisierung der Schichten erfolgte analog der bisher beschriebenen Vorgehensweise.

#### 5.3.3.1 ATR-IR-Spektroskopie

Zunächst wurde die Anhäufung der NIPAAm-haltigen Komponenten auf der Luftseite der Beschichtungen durch ATR-IR-Spektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse der Luft- und Glasseite der gemischten Beschichtungen im Vergleich zu den jeweiligen einzelnen Komponenten sind in Abbildung 104 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass für eine gemischte Beschichtung mit 2.5 % #4 als NIPAAm-haltige Komponente weniger PNIPAAm auf der Luftseite nachgewiesen werden konnte als wenn nur 2 % aber dafür keine PqDMAEMA-haltige Komponente hinzugefügt wurde. Zusätzlich ließen sich geringe Mengen an PNIPAAm auch auf der Glasseite der Beschichtung nachweisen. Wie bereits beschrieben, führten erhöhte Molmassen von PNIPAAm in einem Additiv zu erhöhten Mengen an nachweisbaren PNIPAAm auf der Luftseite der Oberflächen (siehe 5.3.2.1.2). Dies konnte auch für gemischte Beschichtungen gezeigt werden. Verwendet man das größere Blockcopolymer #2 PBA-*b*-PNIPAAm, so konnte insgesamt mehr PNIPAAm auf der Luftseite der Beschichtung nachgewiesen werden als für #4.

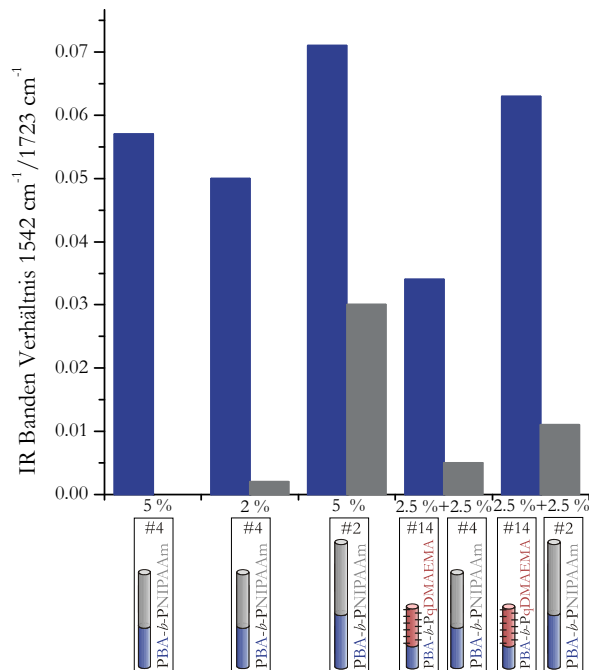


Abbildung 104. Verhältnis der Amid- zur Esterbande von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O für 5 Gew.-% Additiv NIPAAm- und DMAEMAq-haltiger Polymere: ■ Luftseite der Schicht; ■ Glasseite der Schicht.

Insgesamt kann gesagt werden, dass auch unter Verwendung von nur 2.5 Gew.-% einer NIPAAm-haltigen Komponente und 2.5 Gew.-% von Additiv #14 eine Anhäufung der PNIPAAm-Komponente auf der Luftseite der Beschichtung mittels ATR-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.

### 5.3.3.2 Kontaktwinkelmessungen („sessile drop“)

Im weiteren Vorgehen wurden die Luft- und Glasseiten der Beschichtungen mittels statischem und dynamischem „sessile drop“ Kontaktwinkel vermessen. Aus Abbildung 105 ist zu erkennen, dass für beide gemischte Schichten eine Anhäufung zumindest der PNIPAAm-haltigen Komponente erzielt wurde. Dabei ist zu beachten, dass für das Additiv #2 alleine keine selektive Anreicherung der Komponente zur Luftseite hin erzielt werden konnte. Die gemischte Oberfläche mit diesem Additiv zeigte jedoch auf der Glasseite einen Kontaktwinkel, der dem von reinem PBMA entsprach. Desweiteren ist hervorzuheben, dass beide gemischte Oberflächen einen vergleichbar hydrophilen Kontaktwinkel aufwiesen. Ein so geringer Kontaktwinkel konnte mit keiner der einzelnen Komponenten erzielt werden. Dies lässt auf einen synergistischen Effekt der temperatur-responsiven und bioziden Komponente in einer Beschichtung schließen.

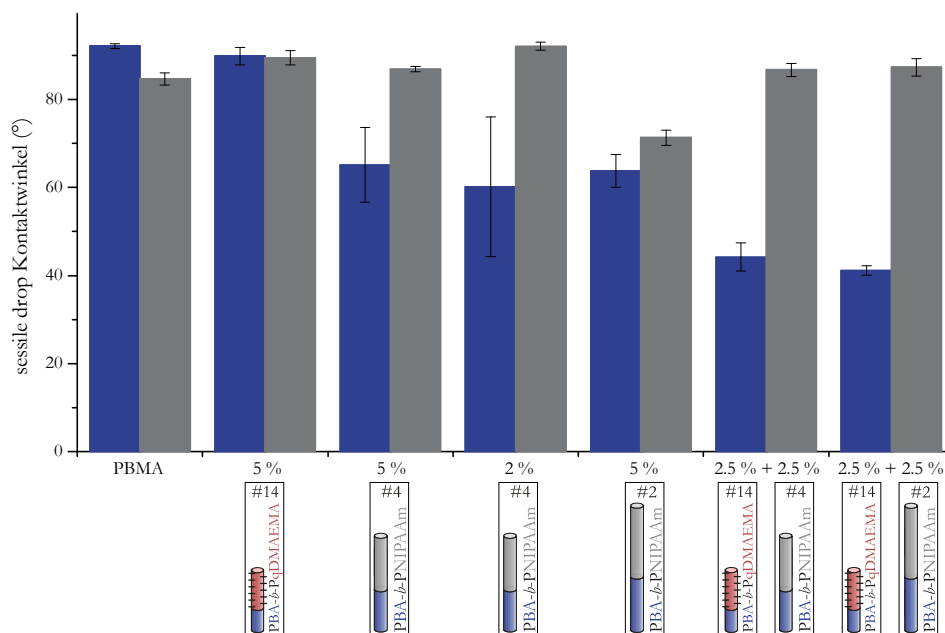


Abbildung 105. Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit NIPAAm- und DMAEMA-q-haltigen Polymeren: ■ Luftseite der Schicht; ■ Glasseite der Schicht.

Über die Methode des dynamischen Kontaktwinkels konnte die oben getroffene Aussage der selektiven Anreicherung beider Komponenten in der gemischten Beschichtung zur Luftseite hin nicht bestätigen. Die in Tabelle 25 dargestellten Hysteresen der Glasseiten beider gemischten Beschichtungen waren wesentlich größer als die, die für reines PBMA erhalten wurde. Über ATR-IR-Spektroskopie konnten geringe Anteile an PNIPAAm auf der Glasseite nachgewiesen werden, dies deckt sich wiederum mit den hier beobachteten Hysteresen.

Tabelle 25. Kontaktwinkelhysterese der Luft- und Glasseite von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit NIPAAm- und qDMAEMA-haltigen Blockcopolymeren.

PBMA + x Gew.-% Additiv		Luftseite (°)	Glasseite (°)
PBMA		11.7 ± 0.4	8.3 ± 2.3
5 %	#14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	28.6 ± 2.7	13.6 ± 3.9
5 %	#4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	28.8 ± 9.1	10.4 ± 1.3
2 %	#4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	25.5 ± 7.0	
5 %	#2 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	29.9 ± 2.1	31.9 ± 13.3
2.5 %	#14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	17.3 ± 6.4	21.0 ± 1.8
+ 2.5 %	#4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm		
2.5 %	#14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	16.1 ± 5.7	23.5 ± 1.9
+ 2.5 %	#2 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm		

### 5.3.3.3 Kontaktwinkelmessungen („captive bubble“)

Bei der Methode des „captive bubble“ Kontaktwinkels wird die Probe in Wasser äquilibriert und somit können die hydrophilen Teile der Beschichtung bis zum Gleichgewicht quellen. Dies steht im Gegensatz zu der bisher betrachteten Methode des „sessile drop“ Kontaktwinkels, bei der die trockene, also kollabierte Oberflächenschicht vermessen wird. Dies erklärt auch die Unterschiede in den Ergebnissen der beiden Methoden. Wie aus Abbildung 106 ersichtlich ist, wies die gemischte Oberfläche mit dem kleineren #4 PBA-*b*-PNIPAAm einen „captive bubble“ Kontaktwinkel bei 20 °C auf, der kleiner war als der, den eine Oberfläche mit reinem #4 PBA-*b*-PNIPAAm besaß. Im Gegensatz dazu konnte für die Schicht mit dem größeren Additiv #2 PBA-*b*-PNIPAAm der gleiche Kontaktwinkel bei 20 °C für die gemischte Schicht und die Schicht, die nur dieses Additiv enthielt, gemessen werden. Dies legt nahe, dass für diese Oberfläche in beiden Fällen reines PNIPAAm gemessen wurde. Zusätzlich wiesen diese Oberflächen auch den gleichen Kontaktwinkel bei 40 °C auf, was diese Aussage bestärkt.

Insgesamt besaßen beide gemischten Oberflächen einen höheren Kontaktwinkel bei 40 °C als bei 20 °C. Da diese Eigenschaft aber auch für das Additiv #14 PBA-*b*-PqDMAEMA beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 106), können zunächst keine Rückschlüsse auf die Temperatur-Schaltbarkeit gezogen werden.

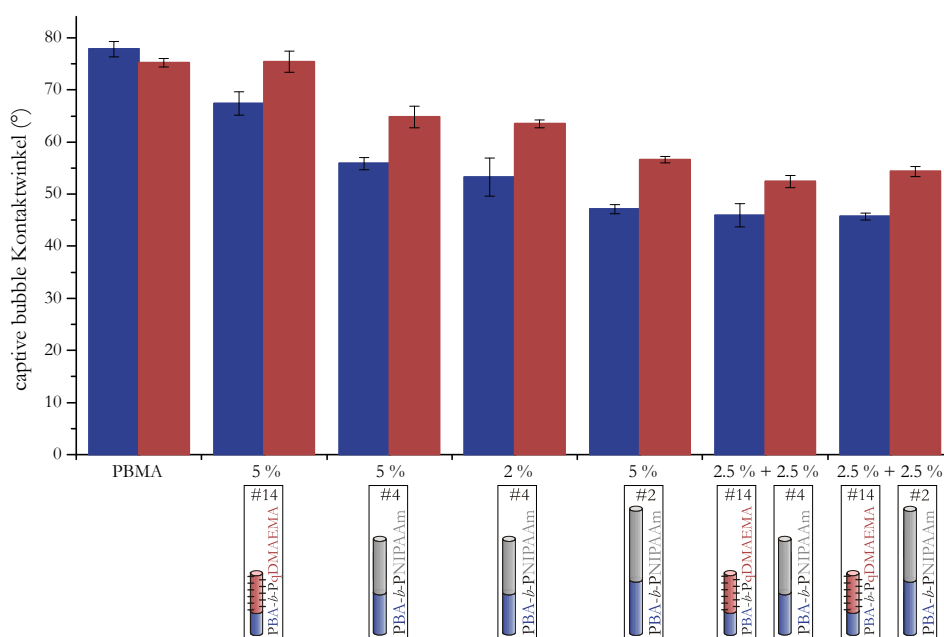







Abbildung 106. Temperaturabhängiger Kontaktwinkel („captive bubble“) von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit NIPAAm- und DMAEMAq-haltigen Polymeren: ■ 20 °C; ■ 40 °C.

### 5.3.3.4 Quantitativer Ammoniumnachweis

Mittels Anbindung eines anionischen Farbstoffes konnte die Konzentration an kationischen Gruppen bestimmt werden, die aus Wasser zugänglich sind. Tabelle 26 fasst die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Tabelle 26. Ergebnisse des quantitativen Ammoniumnachweises von PBMA-Filmen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit NIPAAm- und qDMAEMA-haltigen Blockcopolymeren.

PBMA + x Gew.-% Additiv		kationische Gruppen (nmol/cm <sup>2</sup> )
5 %		6.59 ± 0.24
2.5 %		6.16 ± 0.73
+ 2.5 %		
2.5 %		5.42 ± 0.95
+ 2.5 %		

Es wird deutlich, dass für beide gemischten Schichten eine ähnliche Dichte an kationischen Gruppen nachgewiesen werden konnte wie für eine Oberfläche, die nur die kationische Komponente enthält. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Konzentration an Additiv für die Schicht mit reinem #14 PBA-*b*-PqDMAEMA bei 5 Gew.-% liegt und für die gemischten Schichten nur bei 2.5 Gew.-%.

### 5.3.3.5 Zetapotentialmessungen

In einem abschließenden Charakterisierungsschritt wurden die gemischten Oberflächen mit der temperatur-schaltbaren und der bioziden Komponente mittels temperaturabhängigem Strömungspotential vermessen. Daraus wurde dann das Zetapotential bei der jeweiligen Temperatur berechnet.

In Abbildung 107 ist die Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert für die gemischte Oberfläche mit dem kleineren temperatur-schaltbaren Additiv #4 PBA-*b*-PNIPAAm dargestellt.

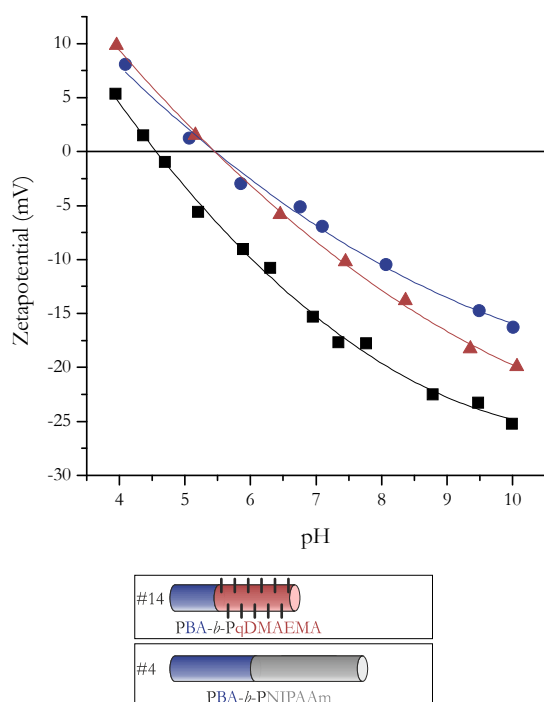


Abbildung 107. Temperaturabhängiges Zetapotential für PBMA-Schichten aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit 2.5 % #14 PBA-*b*-PqDMAEMA + 2.5 % #4 PBA-*b*-PNIPAAm als Additive: ■ PBMA bei 25 °C; ● 2.5 % #14 PBA-*b*-PqDMAEMA + 2.5 % #4 PBA-*b*-PNIPAAm bei 25 °C; ▲ 2.5 % #14 PBA-*b*-PqDMAEMA + 2.5 % #4 PBA-*b*-PNIPAAm bei 37 °C.

Es ist zu erkennen, dass sich das Zetapotential von reinem PBMA bei 25 °C durch die Zugabe der beiden Additive zu höheren Werten hin verschob. Es war jedoch weder das typische positive Zetapotential einer kationischen Oberfläche noch das nahe Null liegende Zetapotential von PNIPAAm zu erkennen. Durch Änderung der Temperatur auf 37 °C war für diese Oberfläche kein Unterschied im Vergleich zum Verlauf bei 20 °C feststellbar.

Ebenso wurde die gemischte Oberfläche mit dem größeren temperatur-schaltbaren Additiv #2 PBA-*b*-PNIPAAm mittels temperaturabhängigem Zetapotential vermessen. Diese Oberfläche wies bei 25 °C einen abgeflachteren Kurvenverlauf auf als die Referenzoberfläche reinen PBMA (siehe Abbildung 108). Das Zetapotential näherte sich für fast alle pH-Werte im Vergleich zu PBMA dem Wert Null. Durch Vermessen dieser Oberfläche bei 37 °C konnte eine drastische Eigenschaftsänderung beobachtet werden. Die gemischte Oberfläche wies bei 37 °C bis zu einem pH-Wert um 8 einen kationischen Charakter auf, der dem der Oberfläche mit 5 Gew.-% des ebenfalls in Abbildung 108 dargestellten reinen bioziden Additivs stark ähnelt. Dies bedeutet, dass durch Änderung der Temperatur der gemischten Oberfläche mit #2 PBA-*b*-PNIPAAm und #14 PBA-*b*-PqDMAEMA völlig unterschiedliche Eigenschaften verliehen werden konnten. Dies lässt den Schluss zu, dass das Zielkonzept einer bioziden Oberfläche bei 37 °C mit einer selbstreinigenden Eigenschaft durch Temperaturschaltung auf 20 °C mit dieser Kombination an Additiven realisierbar sein könnte. Dies wurde in weiteren mikrobiologischen Versuchen untersucht (siehe 5.4.3).

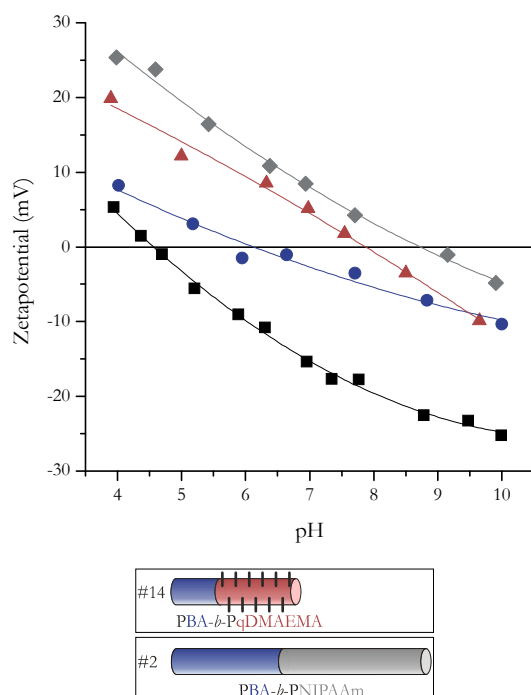


Abbildung 108. Temperaturabhängiges Zetapotential für PBMA-Schichten aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H<sub>2</sub>O mit 2.5 % #14 PBA-*b*-PqDMAEMA + 2.5 % #2 PBA-*b*-PNIPAAm als Additive: ■ PBMA bei 25 °C; ● 2.5 % #14 PBA-*b*-PqDMAEMA + 2.5 % #2 PBA-*b*-PNIPAAm bei 25 °C; ▲ 2.5 % #14 PBA-*b*-PqDMAEMA + 2.5 % #2 PBA-*b*-PNIPAAm bei 37 °C; ◆ 5 % #14 PBA-*b*-PqDMAEMA.

## 5.4 Mikrobiologische Untersuchungen


### 5.4.1 Vermessung der mit PBA-*b*-PqDMAEMA funktionalisierten PSf-Schichten (über Adsorptions/Entrapment-Prozess)

#### LIVE/DEAD-Färbung

Zur Bestimmung der Wirkung des Additivs PBA-*b*-PqDMAEMA auf Bakterien wurde ein PSf-Film durch den Adsorptions/Entrapment-Prozess funktionalisiert. Dazu wurde eine Funktionalisierungslösung mit 0.1 g/L des Additives #14 PBA-*b*-PqDMAEMA in 25 % DMAc mit 0.5 M NaCl verwendet. Diese Filme wurden für 0.5 h, 1 h und 2 h in einer *S. aureus* Zellsuspension inkubiert und anschließend der Einfluss des Films auf die darauf adhärennten Bakterien mittels einer LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbung untersucht. Bei dieser Methode können im Fluoreszenzmikroskop die lebenden Bakterien als grün angefärbt (LIVE) und die membrangeschädigten Bakterien als rot (DEAD) quantifiziert werden.

Zunächst wurde die Gesamtzellzahl, also die Anzahl aller an der Oberfläche befindlichen Bakterien unabhängig von der Farbe ihrer Färbung, bestimmt. Als Referenzoberfläche diente ein PSf-Film, der zuvor mit 25 % DMAc + 0.5 M NaCl behandelt wurde. Wie aus Tabelle 27 ersichtlich ist, konnte kein Unterschied der Gesamtzellzahl der funktionalisierten Filme im Vergleich zur Referenzoberfläche in Abhängigkeit von der Inkubationszeit festgestellt werden. Sie ist für alle Filme vergleichbar hoch.

Tabelle 27. Absolute Zelldichten für *S. aureus* bestimmt über LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für funktionalisierte PSf-Schichten über Adsorption/Entrapment mit 0.1 g/L #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) in 25 % DMAc und 0.5 M NaCl.

Schicht	Zelldichte an <i>S. aureus</i> in Abhängigkeit von der Inkubationszeit ( $Z/\text{cm}^2$ )		
	0.5 h	1 h	2 h
PSf	$3.67 \cdot 10^5$	$1.71 \cdot 10^6$	$1.30 \cdot 10^6$
	n. a.	$1.96 \cdot 10^6$	$1.72 \cdot 10^6$

Parallel zur Bestimmung der Gesamtzellzahl wurde die Anzahl an grün und rot gefärbten Bakterien dokumentiert. Wie Abbildung 109 exemplarisch zu entnehmen ist, konnten die Farben der LIVE/DEAD-Färbung deutlich unterschieden werden.

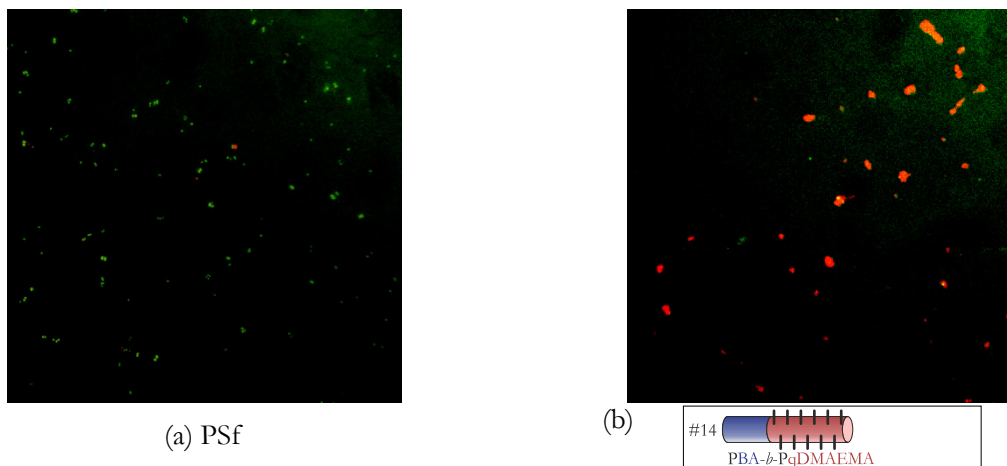


Abbildung 109. Fluoreszenzmikroskopaufnahmen (1000fache Vergrößerung) von *S. aureus* nach 30 min Inkubation von (a) PSf behandelt mit 25 % DMAc und 0.5 M NaCl und (b) PSf behandelt mit einer 0.1 g/L Lösung von #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) in 25 % DMAc und 0.5 M NaCl.



Das Verhältnis der roten Zellen, die eine Zellmembranschädigung aufwiesen, zur Gesamtzellzahl zeigt den bakteriziden Effekt gegen das gram-positive Bakterium *S. aureus*. Dabei ist die Anzahl an membrangeschädigten Bakterien von der Inkubationszeit mit *S. aureus* auf der Schicht abhängig, wie in Abbildung 110 dargestellt ist. Dieser ist zu entnehmen, dass bereits auf der PSf-Referenzoberfläche für die Inkubationszeiten 0.5 h und 2 h eine sehr hohe Anzahl an roten Bakterien vorhanden war. Im Vergleich dazu war der bakterizide Effekt der mit #14 PBA-*b*-PqDMAEMA funktionalisierten Oberfläche bei einer Inkubationszeit von 1 h um 76 % und bei 2 h um 14 % größer als der der Referenzoberfläche. Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse ist vor allem zu beachten, dass dieser Versuch nur einmal durchgeführt wurde und somit eine hohe Fehlerrate aufweisen kann. Dies spiegelt sich auch in den hohen Schwankungen der Anzahl der roten Bakterien auf der PSf-Referenzoberfläche wider. Für klarere Aussagen bezüglich des bakteriziden Effektes der funktionalisierten Filme ist eine mehrfache Wiederholung des Versuches erforderlich.

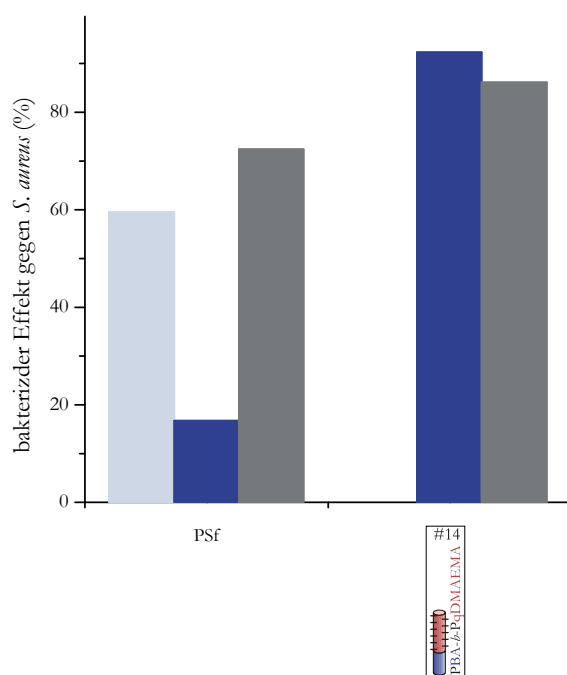


Abbildung 110. Bakterizider Effekt gegen *S. aureus* in Abhängigkeit von der Inkubationszeit über Auszählungen mit LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für funktionalisierte PSf-Schichten über Adsorption/Entrapment mit 0.1 g/L #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) in 25 % DMAc und 0.5 M NaCl: ■ 0.5 h; ■ 1 h; ■ 2 h Inkubationszeit ( $n=1$ ).

### Bestimmung der koloniebildenden Einheiten

Um zu prüfen, ob die mittels der LIVE/DEAD-Färbung als lebend bestimmten Zellen vermehrungsfähig sind, wurden die mit der Zellsuspension in Kontakt gebrachten Oberflächen mit einem nährstoffhaltigen Agar überschichtet. Nach einer Inkubationsdauer über Nacht wurden die koloniebildenden Einheiten (KBE) auf den Oberflächen gezählt. Eine koloniebildende Einheit ist das aus der Nährstoffverwertung resultierende Wachstum beziehungsweise die Zellteilung einer Zelle und damit ein Nachweis für die Zellvitalität. Diese wurde auf der PSf-Referenzoberfläche und den funktionalisierten Filmen in Abhängigkeit von der Inkubationszeit der Bakterien auf diesen Oberflächen bestimmt (siehe Abbildung 111). Die Menge KBE pro  $\text{cm}^2$  auf der PSf-Referenzoberfläche war tendenziell höher (nach

0.5 h: 5.4 KBE/cm<sup>2</sup> und nach 2 h: 16.0 KBE/cm<sup>2</sup> mehr) als die auf dem funktionalisierten Film, wobei erneut die hohe Standardabweichung zu berücksichtigen ist.

Dieses Ergebnis deckt sich mit dem der LIVE/DEAD-Färbung. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Funktionalisierung von PSf-Filmen mit dem Polymer #14 den Filmen bakterizide Eigenschaften verliehen werden. Dieser Effekt muss jedoch mit einer Mehrfachwiederholung dieser Versuche verifiziert werden.

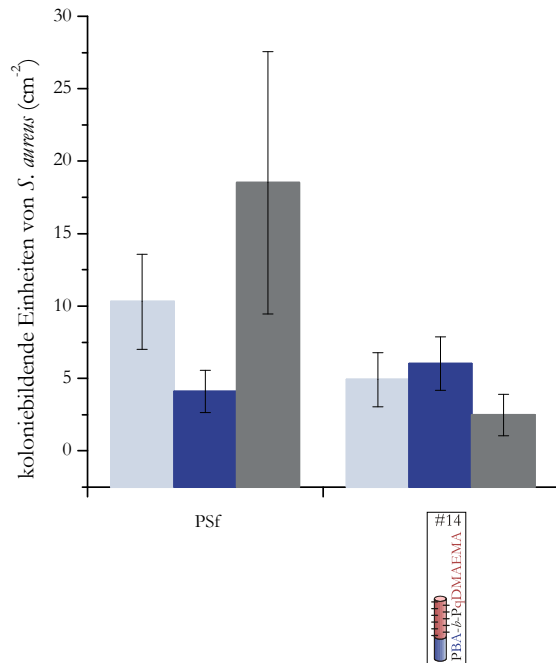


Abbildung 111. Koloniebildende Einheiten pro cm<sup>2</sup> von *S. aureus* in Abhängigkeit von der Inkubationszeit für funktionalisierte PSf-Schichten über Adsorption/Entrapment mit 0.1 g/L #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) in 25 % DMAc und 0.5 M NaCl: ■ 0.5 h; ■ 1 h; ■ 2 h Inkubationszeit ( $n=1$ ).

Zusammenfassend deuten beide Methoden darauf hin, dass die Funktionalisierung eines PSf-Films mit PBA-*b*-PqDMAEMA durch den Adsorption/Entrapment-Prozess bewirkt, dass ein Großteil der *S. aureus*-Zellen, die mit dieser Oberfläche in Kontakt kommen, nicht mehr vermehrungsfähig sind. Dies konnte sowohl durch die Bestimmung der Zellvitalität als auch der Rekultivierbarkeit gezeigt werden.



#### 5.4.2 Vermessung der oberflächensegregierten PBMA-Schichten mit PBA-*b*-PqDMAEMA (durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung)

Durch die Bestimmung der bakteriziden und damit potentiellen Antibiofouling-Eigenschaften der Beschichtungen mit PBA-*b*-PqDMAEMA, die durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung präpariert wurden, kann eine bisher noch nicht vollständige Aussage zum Grad der Oberflächensegregation dieser Schichten getroffen werden. Nur wenn der funktionale Block des Additivs frei beweglich an der Oberfläche vorliegt, sollte er eine bakterizide Wirkung auf Bakterien haben.

## LIVE/DEAD-Färbung

Die durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung erhaltenen PBMA-Schichten wurden in den Petri-Schalen, in denen sie hergestellt wurden, vermessen. Dabei diente reines PBMA als Referenzoberfläche zu denen aus PBMA und den oktylierten und methylierten Additiven #14 und #17 PBA-*b*-PqDMAEMA. Die Schichten wurden für 0,5 h, 1 h und 2 h mit Suspensionen des gram-negativen Bakteriums *P. aeruginosa* oder des gram-positiven Bakteriums *S. aureus* inkubiert und anschließend mit dem LIVE/DEAD-Fluoreszenzfarbstoff gefärbt. Zunächst wurde die Gesamtzellzahl unter Verwendung eines Fluoreszenzmikroskops für *P. aeruginosa* bestimmt (siehe Tabelle 28).

Tabelle 28. Absolute Zelldichten für *P. aeruginosa* bestimmt über LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für oberflächensegregierte PBMA-Schichten mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) oder 5 Gew.-% #17 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA) als Additiv.

Schicht	Zelldichte an <i>P. aeruginosa</i> in Abhängigkeit von der Inkubationszeit (Z/cm <sup>2</sup> )		
	0,5 h	1 h	2 h
PBMA	n. a.	n. a.	n. a.
 #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	$2,16 \cdot 10^5$	$3,66 \cdot 10^5$	$5,89 \cdot 10^5$
 #17 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	$2,11 \cdot 10^5$	$5,03 \cdot 10^5$	$5,48 \cdot 10^5$

Auf den PBMA-Referenzoberflächen war für den betrachteten Inkubationszeitraum die Zelldichte für eine Gesamtzellzahlbestimmung zu gering und kann daher nicht angegeben werden. Auf den Additiv PBA-*b*-PqDMAEMA enthaltenen Schichten waren Zellen erkennbar und somit eine Gesamtzellzahlbestimmung möglich. Nach 2 h Inkubationszeit war auf beiden Oberflächen mit den Additiven #14 und #17 eine vergleichbare Zelldichte von  $5,89$  und  $5,48 \cdot 10^5$  Z/cm<sup>2</sup> nachweisbar.

Desweiteren wurde das Verhältnis der membrangeschädigten (rot) und lebenden (grün) Zellen bestimmt. Abbildung 112 zeigt, dass die jeweilige Farbe der Zellen klar zu erkennen war.

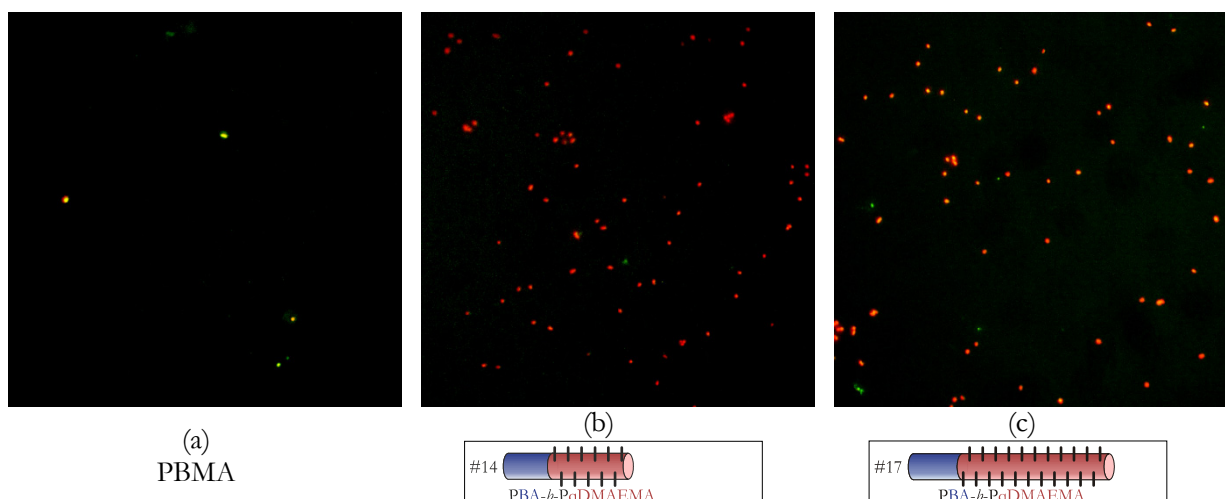


Abbildung 112. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen (1000fache Vergrößerung) von *P. aeruginosa* nach 2 h Inkubation von oberflächensegregierten Schichten (a) PBMA, (b) PBMA mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) und (c) PBMA mit 5 Gew.-% #17 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA).

In Abbildung 112 (a) ist das mikroskopische Bild der PBMA-Referenzoberfläche zu sehen, auf der nur vier fluoreszierende Zellen erkannt werden können. Diese Zelldichte war, wie bereits oben

beschrieben, für eine Bestimmung der Gesamtzellzahl zu gering. Durch die Anzahl der rot gefärbten Zellen, die eine Membranschädigung aufweisen, im Verhältnis zur Gesamtzahl aller Zellen konnte für die Oberflächen mit dem jeweiligen Additiv ein bakterizider Effekt gegen *P. aeruginosa* berechnet werden (siehe Abbildung 112 (b) und (c)). Dieser ist in Abhängigkeit der Inkubationszeit der Bakterien auf den Oberflächen mit #14 und #17 PBA-*b*-PqDMAEMA als Additiv in Abbildung 113 aufgetragen. Da auf der PBMA-Referenzoberfläche keine Gesamtzellzahl bestimmbar war, fehlt diese Oberfläche im Diagramm.

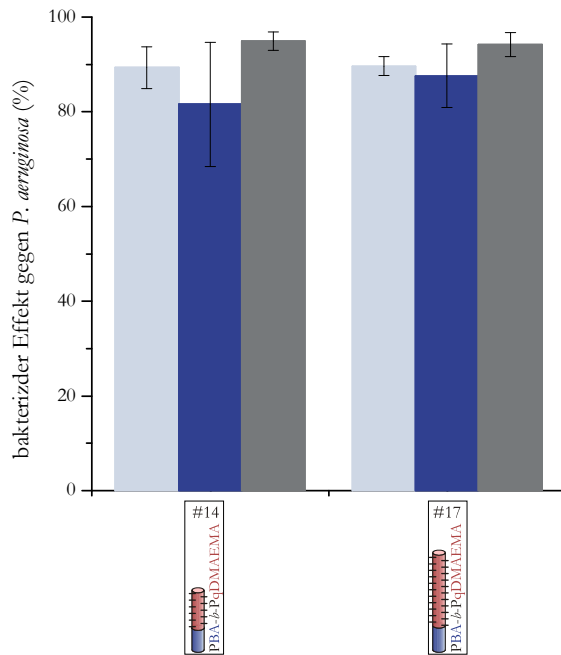


Abbildung 113. Bakterizider Effekt gegen *P. aeruginosa* in Abhängigkeit von der Inkubationszeit über Auszählungen mit LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für oberflächensegregierte PBMA-Schichten mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) oder 5 Gew.-% #17 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA) als Additiv: ■ 0.5 h; ■ 1 h; ■ 2 h Inkubationszeit (n=2).

Auf den Oberflächen mit dem Additiv #14 oder #17 PBA-*b*-PqDMAEMA wiesen nach 2 h Inkubationszeit um 90 % der *P. aeruginosa*-Bakterien eine Membranschädigung auf. Während der Anteil an geschädigten Bakterien bereits nach 0.5 h Inkubationszeit ebenfalls um 90 % war, konnte für eine Zeit von 1 h eine leichte Schwankung dieses Wertes nach unten hin verzeichnet werden.

Vergleichend zu diesen Experimenten mit *P. aeruginosa* wurde dieser Versuch auch mit dem gram-positiven Bakterium *S. aureus* durchgeführt. Im Gegensatz zu der PBMA-Referenzoberfläche bei der Adhäsion von *P. aeruginosa* war im Versuch mit *S. aureus* bereits nach 0.5 h Inkubationszeit eine Gesamtzellzahl von  $1.12 \cdot 10^6$  Z/cm<sup>2</sup> bestimmbar, wie Tabelle 29 zu entnehmen ist. Dies deutet auf ein anderes Adhäsionsverhalten von *S. aureus* im Vergleich zu *P. aeruginosa* hin.

Tabelle 29. Absolute Zelldichten für *S. aureus* bestimmt über LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für oberflächensegregierte PBMA-Schichten mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) oder 5 Gew.-% #17 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA) als Additiv.

Schicht	Zelldichte an <i>S. aureus</i> in Abhängigkeit von der Inkubationszeit (Z/cm <sup>2</sup> )		
	0.5 h	1 h	2 h
PBMA	$1.12 \cdot 10^6$	$1.12 \cdot 10^6$	$3.58 \cdot 10^6$
#14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	$5.36 \cdot 10^5$	$1.03 \cdot 10^6$	$2.49 \cdot 10^6$
#17 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	$9.37 \cdot 10^5$	$1.33 \cdot 10^6$	$4.50 \cdot 10^6$

Die Gesamtzellzahlen der unterschiedlichen Oberflächen mit den Additiven #14 und #17 waren zu jeder Inkubationszeit zu denen der PBMA-Referenzoberfläche vergleichbar. Jedoch unterschied sich das Verhältnis der Anzahl an rot und grün gefärbten *S. aureus*-Zellen stark, wie man Abbildung 114 exemplarisch entnehmen kann.

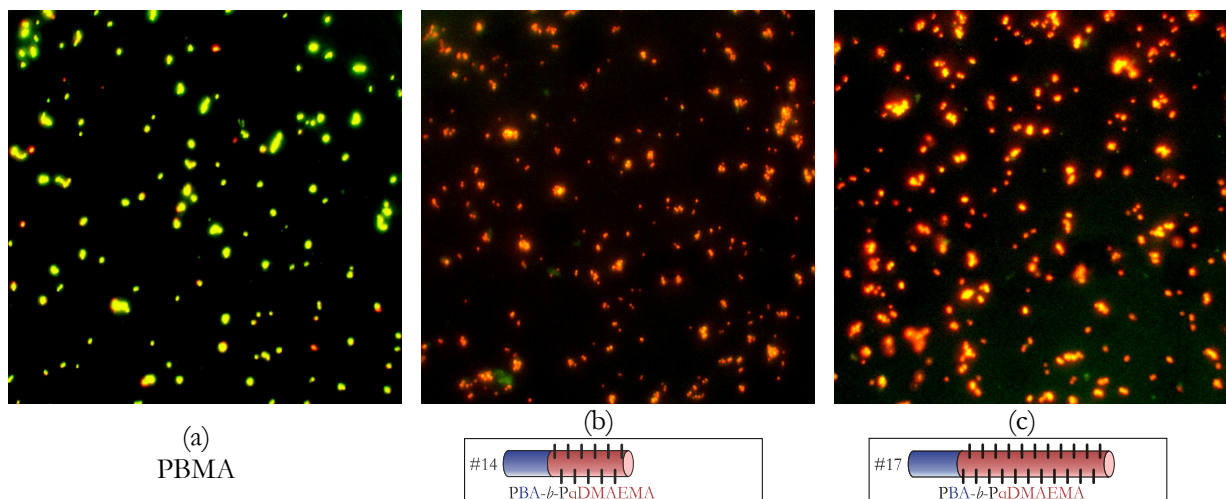


Abbildung 114. Fluoreszenzmikroskopaufnahmen (1000fache Vergrößerung) von *S. aureus* nach 2 h Inkubation von oberflächensegregierten Schichten (a) PBMA, (b) PBMA mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) und (c) PBMA mit 5 Gew.-% #17 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA).

Mittels der Quantifizierung der roten und grünen Bakterien wurde der bakterizide Effekt gegen *S. aureus* bestimmt, der in Abbildung 115 gezeigt ist. Auf der Referenzoberfläche waren um 10 % membrangeschädigte Bakterien in der Gesamtzellzahl nachweisbar. Im Vergleich dazu war auf der Oberfläche mit Additiv #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ein inkubationszeitabhängiger Anstieg des bakteriziden Effektes von 78 % auf 96 % erkennbar. Der bakterizide Effekt der Beschichtung mit #17 PBA-*b*-PqDMAEMA als Additiv war bei jeder Inkubationszeit bereits um 96 %. Damit ist der bakterizide Effekt dieser Beschichtung insgesamt auch höher als der entsprechende gegen *P. aeruginosa*.

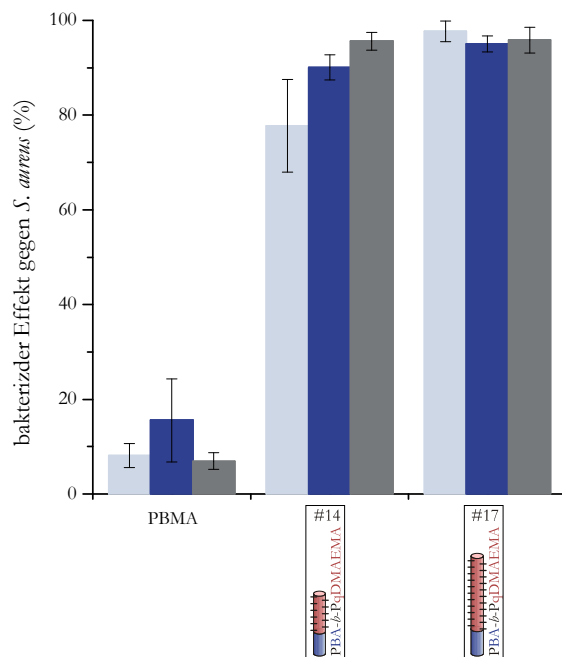


Abbildung 115. Bakterizider Effekt gegen *S. aureus* in Abhängigkeit von der Inkubationszeit über Auszählungen mit LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für oberflächensegregierte PBMA-Schichten mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) oder 5 Gew.-% #17 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA) als Additiv: ■ 0.5 h; ■ 1 h; ■ 2 h Inkubationszeit (n=2).

### Bestimmung der koloniebildenden Einheiten

Ergänzend zur Fluoreszenz-mikroskopischen Untersuchungen einer Zellmembranschädigung der Bakterien wurden die auf der Oberfläche adhären Zellen auf ihre Rekultivierbarkeit untersucht. Dazu wurden die Oberflächen nach der Inkubation mit den entsprechenden Bakterien mit nährstoffhaltigem Agar überschichtet, über Nacht bebrütet und anschließend die KBEs bestimmt. Die Versuche wurden zunächst mit dem gram-negativen Bakterium *P. aeruginosa* durchgeführt.

Die gefundene Anzahl der KBEs pro  $\text{cm}^2$  auf der PBMA-Referenzoberfläche war auf Grund der bereits über LIVE/DEAD-Färbung gezeigten niedrigen Adhäsionsrate sehr klein beziehungsweise nicht bestimmbar (siehe Abbildung 116). Im Gegensatz dazu konnten Kolonien auf den Oberflächen, die PBA-*b*-PqDMAEMA als Additiv enthielten, ausgezählt werden. Die Anzahl der KBEs pro  $\text{cm}^2$  stieg für beide Oberflächen mit Verlängerung der Inkubationszeit. Dabei wurden insgesamt auf der Oberfläche mit dem Additiv #17 PBA-*b*-PqDMAEMA nach 2 h Inkubation mit  $4.5 \pm 1.6$  KBE/ $\text{cm}^2$  mehr KBEs bestimmt als auf der Oberfläche mit Additiv #14 PBA-*b*-PqDMAEMA mit  $1.2 \pm 0.3$  KBE/ $\text{cm}^2$ .

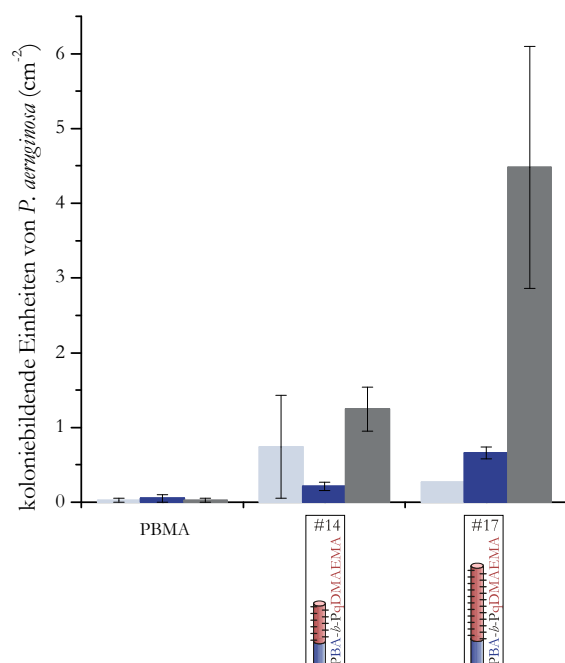


Abbildung 116. Koloniebildende Einheiten pro cm<sup>2</sup> von *P. aeruginosa* in Abhängigkeit von der Inkubationszeit für oberflächensegregierte PBMA-Schichten mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) oder 5 Gew.-% #17 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA) als Additiv: ■ 0.5 h; ■ 1 h; ■ 2 h Inkubationszeit (n=1).

Vergleichende Versuche, allerdings nur für eine Inkubationszeit von 0.5 h wurden mit dem ebenfalls gram-negativen Bakterium *E. coli* durchgeführt. Auch hier konnte keine Adhäsion der Bakterien an die PBMA-Referenzoberfläche beobachtet und somit keine KBEs bestimmt werden (siehe Abbildung 117). Dieses ähnelt dem Adhäsionsverhalten des ebenfalls gram-negativen Bakteriums *P. aeruginosa* (siehe Tabelle 28).

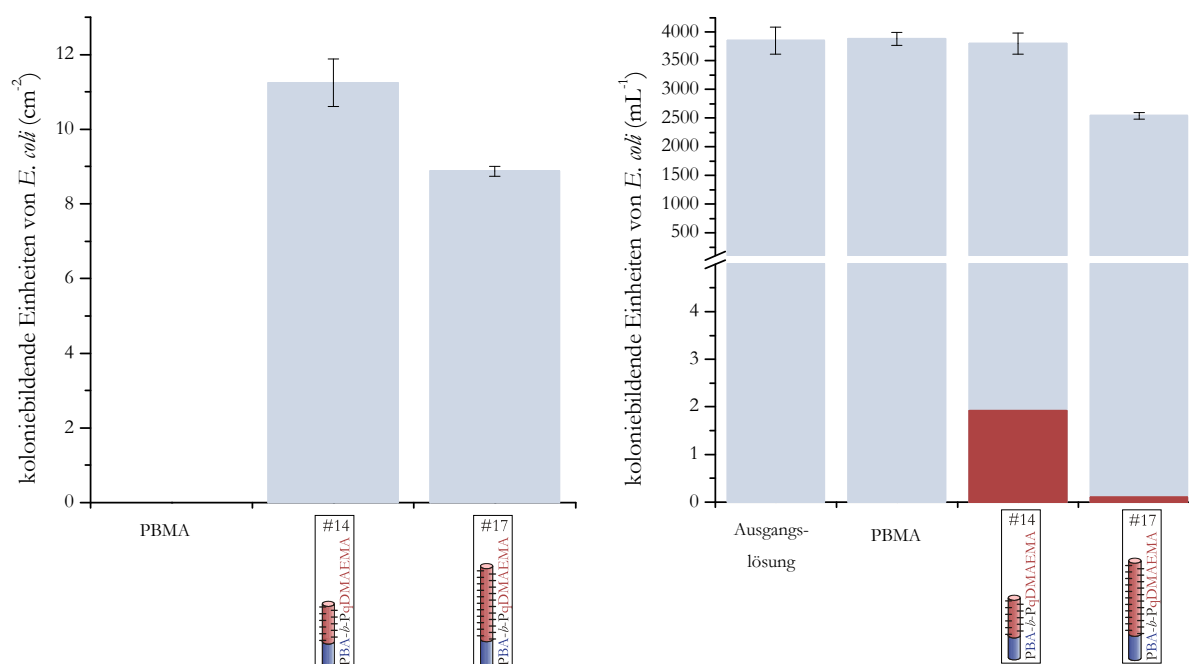


Abbildung 117. Koloniebildende Einheiten pro cm<sup>2</sup> von *E. coli* für eine Inkubationszeit von 0.5 h und koloniebildende Einheiten pro mL aus der überstehenden Inkubationslösung für oberflächensegregierte PBMA-Schichten mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) oder 5 Gew.-% #17 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA) als Additiv: ■ KBE an der Oberfläche; ■ KBE in der überstehenden Lösung (n=1).

Für Oberflächen mit Additiv #14 PBA-*b*-PqDMAEMA konnte eine höhere Anzahl an KBEs pro cm<sup>2</sup> der anhaftenden Bakterien bestimmt werden als für Additiv #17. Dieses Ergebnis ist jedoch noch mit einer LIVE/DEAD-Färbung zu verifizieren.

Nach der Inkubation der Oberflächen in der Bakteriensuspension wurde die überstehende Suspension auf nährstoffhaltigem Agar ausgestrichen, um zu prüfen, ob der bakterizide Effekt der Oberfläche sich auch auf die planktonischen Bakterien auswirkt. Es wurden anschließend die KBEs pro mL dieser Lösung bestimmt. Die Summe aller nachweisbaren Bakterien in der Suspension und auf den Oberflächen entspricht bei einer 100 %igen Wiederfindungsrate der Gesamtzellzahl der Ausgangssuspension. In Abbildung 117 (rechts) sind die KBE pro mL zusammengefasst. Sie zeigt, dass die Gesamtzahl gemessen an den KBEs pro mL bei allen Oberflächen nahezu konstant geblieben war. Lediglich für Schichten mit dem Additiv #17 PBA-*b*-PqDMAEMA konnte eine leicht abnehmende Anzahl der KBE pro mL in der Lösung nachgewiesen werden. Insgesamt war keine beziehungsweise nur eine leichte Beeinträchtigung der Zellvitalität von *E. coli* nachweisbar.

Abschließend und zum Vergleich zu den bisher verwendeten gram-negativen Bakterien wurden die KBEs pro cm<sup>2</sup> in Abhängigkeit von der Inkubationszeit auf den Beschichtungen für das gram-positive Bakterium *S. aureus* bestimmt. Wie Abbildung 118 zu entnehmen ist, waren auf der PBMA-Referenzoberfläche mehr KBE pro cm<sup>2</sup> nachweisbar als auf den Oberflächen mit einem Additiv PBA-*b*-PqDMAEMA. Selbst unter Einbeziehung der hohen Standardabweichung war ein Unterschied zwischen der Referenzoberfläche und der Oberfläche mit einem der Additive erkennbar.

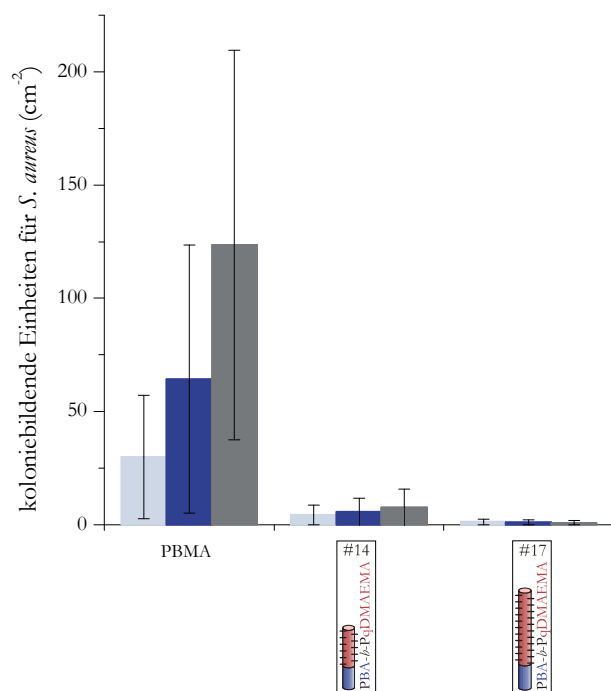


Abbildung 118. Koloniebildende Einheiten pro cm<sup>2</sup> von *S. aureus* in Abhängigkeit von der Inkubationszeit für oberflächensegregrierte PBMA-Schichten mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) oder 5 Gew.-% #17 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA) als Additiv: ■ 0.5 h; ■ 1 h; ■ 2 h Inkubationszeit (n=3).

Die Anzahl der KBEs für die Oberflächen mit beiden PBA-*b*-PqDMAEMA Additiven war für jede Inkubationszeit im Vergleich zur PBMA-Referenz drastisch reduziert. Für Oberflächen mit dem Additiv #14 konnte eine leicht erhöhte Anzahl an KBE pro cm<sup>2</sup> mit verlängerter Inkubationszeit der Bakterien



verzeichnet werden. Zusätzlich konnte bei dieser Oberfläche, analog zu den Ergebnissen der LIVE/DEAD-Färbung (siehe Abbildung 115), ein inkubationszeitabhängiger Effekt festgestellt werden. Oberflächen mit Additiv #17 PBA-*b*-PqDMAEMA wiesen dagegen unabhängig von der Inkubationszeit immer 1 KBE/cm<sup>2</sup> auf. Somit zeigten die KBE-Auszählungen eine deutlich geringere Zellvitalität der Bakterien, die auf die Membranschädigung, die mittels LIVE/DEAD-Färbung nachgewiesen wurde (siehe Abbildung 114), zurück geführt werden konnte.

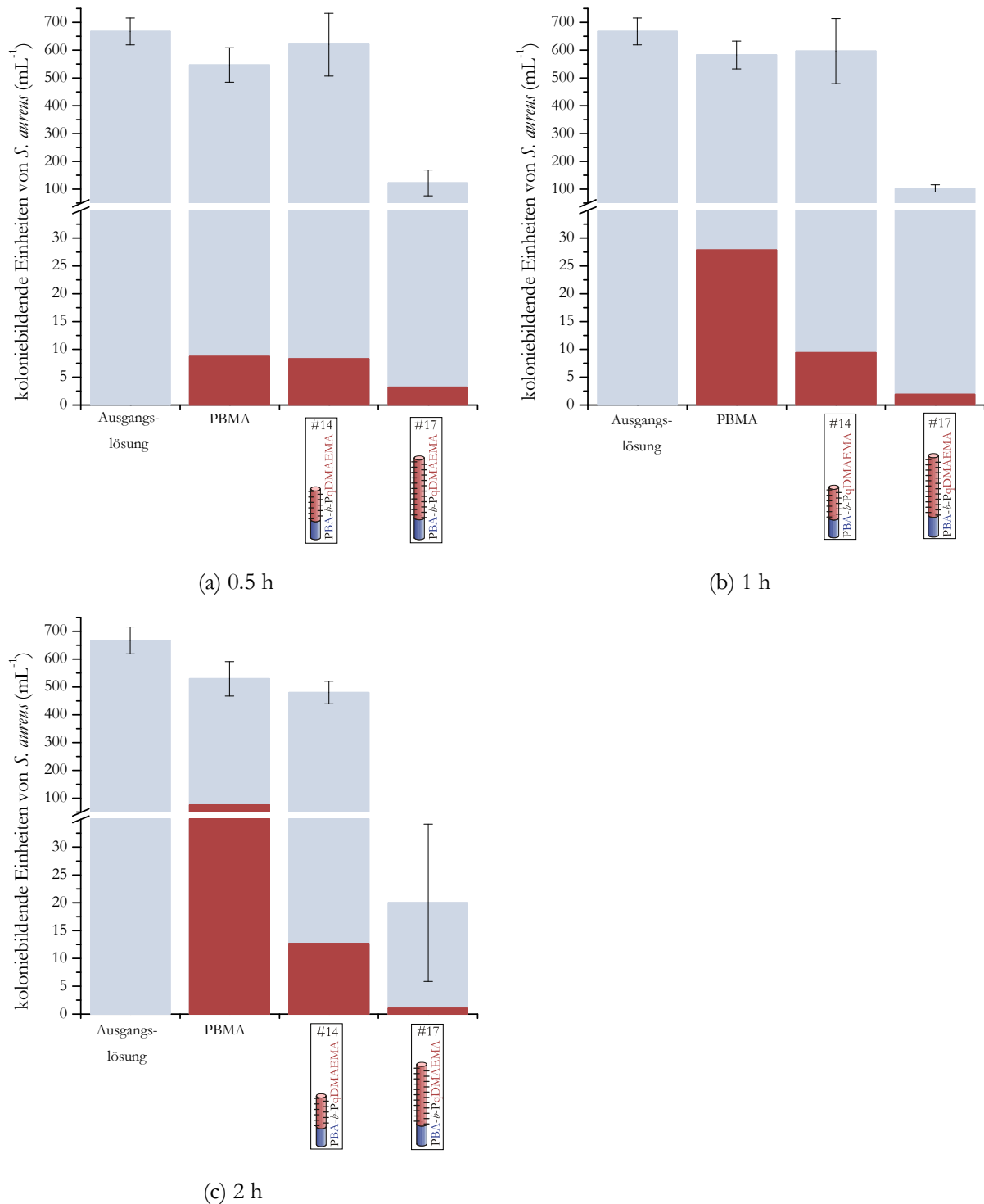


Abbildung 119. Koloniebildende Einheiten pro mL von *S. aureus* an der Oberfläche und aus der überstehenden Inkubationslösung für oberflächensegregierte PBMA-Schichten mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) oder 5 Gew.-% #17 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA) für (a) 0.5 h, (b) 1 h und (c) 2 h Inkubationszeit: ■ KBE an der Oberfläche; ■ KBE in der überstehenden Lösung (n=1).

Ergänzend wurde auch für *S. aureus* die nach der Inkubation überstehende Lösung auf Agar ausgestrichen und nach Bebrütung über Nacht die KBE pro mL bestimmt. Abbildung 119 fasst die erhaltenen Ergebnisse zusammen. Wie zu erkennen ist, konnte für eine Oberfläche mit Additiv #17 PBA-*b*-PqDMAEMA nach 2 h Inkubationszeit die Anzahl an nichtgeschädigten Zellen signifikant reduziert werden. Diese Abnahme der KBE pro cm<sup>2</sup> und mL wies auf eine deutliche Schädigung der auf der Oberfläche mit Additiv #17 PBA-*b*-PqDMAEMA anhaftenden Bakterien sowie der in der Suspension befindlichen planktonischen Bakterien hin. Im Vergleich dazu konnte für Oberflächen mit Additiv #14 keine Schädigung der planktonischen Bakterien nachgewiesen werden. Hier konnten bei allen Inkubationszeiten vergleichbare KBEs pro mL zur Ausgangslösung gefunden werden.

In Bezug auf *S. aureus* zeigen die Daten für eine Oberfläche mit Additiv #14 PBA-*b*-PqDMAEMA einen zeitabhängigen, jedoch hohen bakteriziden Effekt. Für Oberflächen mit dem Additiv #17 war zu jeder Inkubationszeit ein hohes Maß an Zellmembranschädigungen nachweisbar.

#### **5.4.3 Vermessung der oberflächensegregierten gemischten PBMA-Schichten mit PBA-*b*-PNIPAAm und PBA-*b*-PqDMAEMA (durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung)**

Auf Basis der Zielstruktur sollten die Oberflächen, die sowohl PBA-*b*-PNIPAAm als auch PBA-*b*-PqDMAEMA als Additive enthalten, bei 37 °C bakterizide Eigenschaften besitzen. Zusätzlich sollte durch eine Temperaturveränderung auf 20 °C eine selbstreinigende Wirkung durch die konformationelle Änderung des PNIPAAm-Blockes erzielt werden. Um diese Eigenschaften zu untersuchen, wurde zunächst der bakterizide Effekt der Oberflächen mittels LIVE/DEAD-Färbung der anhaftenden Bakterien bestimmt. Dazu wurden die jeweiligen Oberflächen für 2 h mit einer vorgewärmten *S. aureus* Bakteriensuspension bei 37 °C im Brutschrank überschichtet. Nach Abnahme der überstehenden Lösung wurde eine LIVE/DEAD-Färbung vorgenommen. Wie Abbildung 120 zeigt, war der bakterizide Effekt beider gemischten Oberflächen mit einem Wert um 98 % vergleichbar hoch zu dem, den eine Oberfläche nur mit dem Additiv #14 PBA-*b*-PqDMAEMA bei 20 °C ausübte. Die PBMA-Referenzoberfläche zeigte auch einen bakteriziden Effekt, der allerdings mit einer sehr hohen Standardabweichung belastet war.

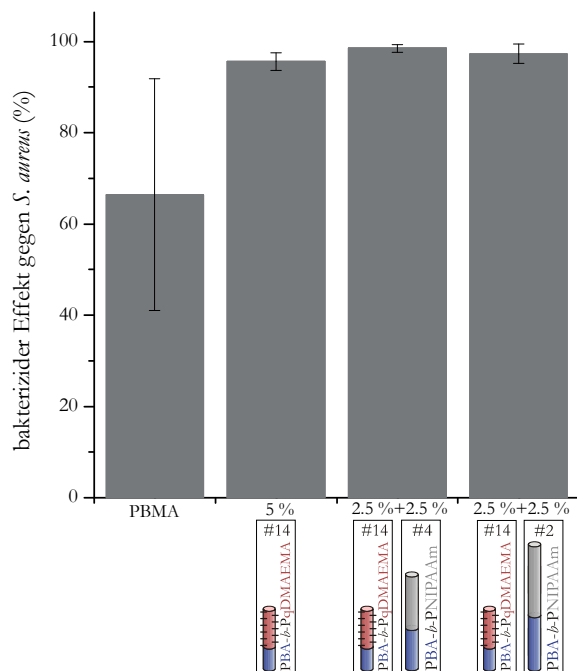


Abbildung 120. Bakterizider Effekt gegen *S. aureus* über Auszählungen mit LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für oberflächensegregierte Schichten mit #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) bei 20 °C im Vergleich zu gemischten Oberflächen mit #14 PBA-*b*-PqDMAEMA und #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) oder #2 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 49\,800$  g/mol, 57 % PNIPAAm) bei 37 °C nach 2 h Inkubationszeit ( $n=3$ ).

Um den selbstreinigenden Effekt der gemischten Beschichtungen zu bestimmen, wurden die Schichten nach der 2 stündigen Inkubation mit den Bakterien zum einen für 30 min bei 37 °C und zum anderen bei 20 °C mit PBS auf einem Kipptisch gewaschen. Anschließend wurden die Bakterien auf den Beschichtungen mit dem LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Farbstoffen gefärbt und so die Gesamtzellzahl auf der Oberfläche bestimmt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

Tabelle 30. Absolute Zelldichten für *S. aureus* nach 2 h Inkubation bestimmt über LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für gemischte oberflächensegregierte PBMA-Schichten mit 2.5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) und 2.5 Gew.-% #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm) oder #2 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 49\,800$  g/mol, 57 % PNIPAAm) als Additive.

Schicht		Zelldichte an <i>S. aureus</i> in Abhängigkeit vom Spülschritt (Z/cm <sup>2</sup> )		
		Kein Spülschritt	gespült bei 37 °C	gespült bei 20 °C
PBMA		$3.12 \cdot 10^6$	$2.96 \cdot 10^6$	$2.88 \cdot 10^6$
2.5 %	#14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	$3.36 \cdot 10^6$	$1.54 \cdot 10^6$	$1.63 \cdot 10^6$
+				
2.5 %	#4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	$3.88 \cdot 10^6$	$1.15 \cdot 10^6$	$7.67 \cdot 10^5$
+				
2.5 %	#14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA	$3.88 \cdot 10^6$	$1.15 \cdot 10^6$	$7.67 \cdot 10^5$
+				
2.5 %	#2 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm	$3.88 \cdot 10^6$	$1.15 \cdot 10^6$	$7.67 \cdot 10^5$
+				

Ohne einen Spülschritt konnte auf beiden gemischten Oberflächen und auch auf der PBMA-Oberfläche in etwa die gleiche Zellzahl bestimmt werden. Spült man nun diese Schichten mit den kollabierten PNIPAAm-Ketten bei 37 °C, so erhält man den Effekt, der lediglich auf das Spülen unter leichten Scherkräften zurückgeführt werden kann. Hier ist zu erkennen, dass sich von der PBMA-

Oberfläche einige Zellen ablösen, jedoch für die beiden gemischten Oberflächen dieser Effekt wesentlich deutlicher ist. Durch die Temperaturschaltung auf 20 °C wurde ein Quellen der PNIPAAm-Ketten bewirkt, das bei der gemischten Oberfläche mit dem großen #2 PBA-*b*-PNIPAAm einen zusätzlichen Einfluss auf die Ablösung der anhaftenden Bakterien während des Spülvorganges hatte. Der selbstreinigende Effekt durch Temperaturschaltung konnte für diese Oberfläche durch die Reduzierung der Gesamtzellzahl um 10 % nachgewiesen werden. Nach Schaltung bei 20 °C war bei der gemischten Oberfläche mit dem kleineren #4 PBA-*b*-PNIPAAm kein Unterschied der Gesamtzellzahl zu der bei der Spülung bei 37 °C erkennbar. Dies bedeutet, dass nur mit der Kombination von Additiv #2 PBA-*b*-PNIPAAm mit #14 PBA-*b*-PqDMAEMA eine Oberfläche erhalten werden konnte, die sowohl hohe bakterizide Eigenschaften als auch eine selbstreinigende Wirkung durch Temperaturschaltung besitzt.

## 6 Diskussion der Ergebnisse

## 6.1 Polymersynthese

### 6.1.1 ATRP von *n*-Butylacrylat (BA)

Die ATRP von BA wurde zunächst unter Bedingungen durchgeführt, die denen der ATRP von NIPAAm glichen. Dies bedeutet, dass BA mit den Verhältnissen von [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] x:1:2:2 polymerisiert wurde bei einer Monomerkonzentration von c(BA) = 3.58 mol/L in DMF bei 70 °C. Dabei wurden molare Verhältnisse des Monomers von x = 100, 250 und 500 verwendet. Die so erhaltenen zeitabhängigen Kurven sind in Abbildung 42 dargestellt. Was zunächst beobachtet werden kann, ist, dass mit steigendem Monomer zu Initiator Verhältnis der Umsatz sinkt. Dies kann auf die in Gleichung 15 dargestellte Reaktionsgeschwindigkeit in der ATRP zurückgeführt werden:<sup>[146]</sup>

$$r = -\frac{d[M]}{dt} = k_{\text{Fort}}[M]K_{\text{ATRP}}[\text{Ini-X}] \frac{[M_i''+L]}{[M_i^{n+1}\text{-X+L}]} \quad \text{Gleichung 15}$$

$r$	Reaktionsgeschwindigkeit
$k_{\text{Fort}}$	Geschwindigkeitskonstante der Radikalfortpflanzung
$[M]$	Monomerkonzentration
$K_{\text{ATRP}}$	Gleichgewichtskonstante
$[\text{Ini-X}]$	Initiatorkonzentration
$[M_i''+L]$	Konzentration an Aktivator
$[M_i^{n+1}\text{-X+L}]$	Konzentration an persistenten Radikalen

In den unterschiedlichen Versuchen wurde die Monomerkonzentration  $[M]$  mit c(BA) = 3.58 mol/L konstant gehalten, wohingegen die Initiatorkonzentration  $[\text{Ini-X}]$  variiert wurde. Für alle Polymerisationen sollten die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Radikale  $k_{\text{Fort}}$  und die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{ATRP}}$  gleich sein. Zusätzlich sollte das Verhältnis der Konzentrationen von Aktivator  $[M_i''+L]$ , also in diesem Fall Me<sub>6</sub>TREN mit Cu(I), und Deaktivator  $[M_i^{n+1}\text{-X+L}]$ , also dem persistenten Radikal Me<sub>6</sub>TREN mit Cu(II), ebenfalls für alle Bedingungen gleich sein. Daher ist der abnehmende Umsatz mit der Konzentration des Monomers bei gleicher Polymerisationszeit durch eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  mit sinkender Initiatorkonzentration zu erklären.

Weitere Aussagen bezüglich des Systems, in dem Me<sub>6</sub>TREN als Ligand verwendet wurde, sind auf Grund des hohen Fehlers der Verdampfung während der Polymerisation schwer. Berücksichtigt man die Fehlerbalken in den Auftragungen, so legen die Verläufe der Diagramme keinen kontrollierten Mechanismus nahe, da sie nicht linear sind. Die Abflachungen der Kurven sind auf Terminationen während der Polymerisation zurückzuführen. Auch kann mittels GPC beobachtet werden, dass die Molmassen nach 2 h Polymerisationszeit nicht mehr größer werden und alle PDIs um 1.5 liegen. Es sei hier betont, dass diese Polymere trotz dieser Anzeichen für eine unkontrollierte Polymerisation reinitiiierbar waren (siehe 6.1.4). Zu beachten ist jedoch auch, dass das verwendete System mit Me<sub>6</sub>TREN und DMF dafür bekannt ist, dass eine Disproportionierung von Cu(I) auftritt.<sup>[147, 148]</sup> Das dadurch gebildete Cu(0) sollte einen großen Einfluss auf die Polymerisation haben (siehe auch 6.1.2) und dadurch Aussagen über das System noch schwieriger machen.

Daher wurden die Polymerisationsbedingungen für BA im weiteren Verlauf optimiert. Dazu wurden schrittweise die Parameter der ATRP verändert. Als erstes wurde die Reaktivität des Katalysators

herabgesetzt, indem Me<sub>6</sub>TREN gegen den Liganden PMDETA getauscht wurde. Dies bewirkte vor allem, dass keine Abflachung der Auftragung der Molmasse gegen den Umsatz mehr auftrat. Dies bedeutet, dass unter diesen Bedingungen ein Komplex verwendet wurde, der weniger dazu neigt, dass das enthaltene Cu(I) disproportioniert. Daher ist über einen längeren Zeitraum die aktive Cu(I)-Spezies in der Reaktionslösung vorhanden und die Polymerketten können weiter wachsen. Vergleichend zu den oben getroffenen Aussagen (siehe Gleichung 15) konnte der Umsatz dieser Polymerisation bei gleicher Polymerisationszeit durch Erhöhung der Monomerkonzentration auf 7 mol/L drastisch erhöht werden (Steigerung von ~ 20 % auf ~ 70 %).

Durch Veränderung der molaren Verhältnisse von [BA]:[ECIP]:[PMDETA]:[CuCl] 500:1:2:2 auf 500:1:1:1 konnte in der Auftragung nach der Kinetik erster Ordnung eine Kurve erhalten werden, die typisch für eine langsame Initiierung bei der ATRP ist.<sup>[84]</sup> Daher wurde die Initiatorreaktivität durch Verwendung von Brom als Abgangsgruppe in EBriB erhöht und auch das gesamte Halogensystem auf Brom getauscht. Dies führte zu einer Linearisierung der Kinetik erster Ordnung und der Molmassenabhängigkeit vom Umsatz. Im letzten Schritt wurde die Reaktionstemperatur auf 50 °C reduziert, was vor allem den Fehler der reinen Verdampfung des Monomers drastisch verkleinerte. Insgesamt kann somit gesehen werden, dass eine erfolgreiche Optimierung der ATRP von BA vorgenommen werden konnte. Es ist zu beachten, dass aus Abbildung 121 eindeutig hervorgeht, dass vor allem der Wechsel des Halogensystems der entscheidende Schritt zu einer Kontrolle über die Polymerisation ist. Nur wenn ein Brom-System verwendet wurde, konnten PDIs erhalten werden, die weit unter dem für eine erfolgreiche Kontrolle geforderten Wert von 1.5 liegen.<sup>[84]</sup>

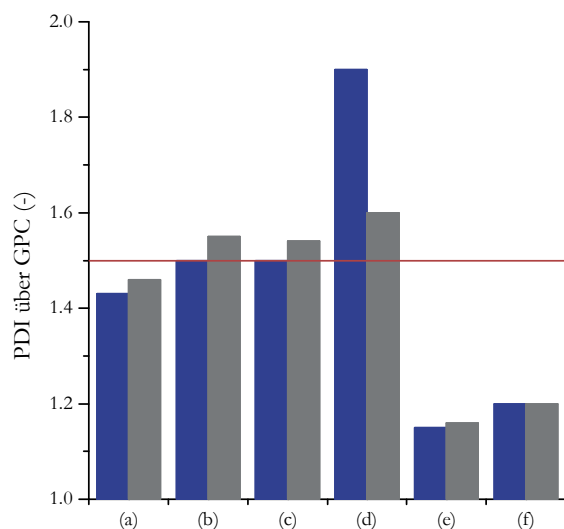


Abbildung 121. PDIs der ATRP von BA mit in Abhängigkeit der verwendeten Bedingungen (a) [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] 500:1:2:2 in DMF bei 70 °C, c(BA) = 3.58 mol/L, (b) Ligand auf PMDETA getauscht: [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[PMDETA] 500:1:2:2 in DMF bei 70 °C, c(BA) = 3.58 mol/L, (c) Erhöhung der Konzentration des Monomers: [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[PMDETA] 500:1:2:2 in DMF bei 70 °C, c(BA) = 7 mol/L, (d) Veränderung der molaren Verhältnisse: [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[PMDETA] 500:1:1:1 in DMF bei 70 °C, c(BA) = 7 mol/L, (e) Wechsel des Halogenid-Systems: [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[PMDETA] 500:1:1:1 in DMF bei 70 °C, c(BA) = 7 mol/L, (f) Reduzierung der Temperatur: [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[PMDETA] 500:1:1:1 in DMF bei 50 °C, c(BA) = 7 mol/L: ■ Polymerisationszeit = 30 min (nur für (a) = 1 h); ■ Polymerisationszeit = 3 h (nur für (d) und (f) = 4 h).

Aus dieser Abbildung geht auch hervor, dass der bereits beobachtete schlechtere Effekt der Veränderung der molaren Verhältnisse unter Beibehaltung des Chlor-Systems (d) sich auch in sehr

schlechten PDIs widerspiegelt. Für dieses System konnte nach 30 min Polymerisationszeit ein PDI von 1.90 beobachtet werden.

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse konnte auf Basis der linearen Auftragungen der Kinetik erster Ordnung und der Molmassen gegen den Umsatz, der niedrigen PDIs und des hohen Maßes an Reproduzierbarkeit vor allem für ein Verhältnis von 100:1:1:1 geschlossen werden, dass die Bedingungen der Polymerisation von BA erfolgreich zu einer sehr gut kontrollierten ATRP optimiert werden konnten. Dabei ist es unter diesen Bedingungen möglich, sowohl einen PNIPAAm oder PDMAEMA Makroinitiator zu lösen aber auch die entsprechenden Monomere. Somit kann diese ATRP von BA sehr gut zum Testen der Reinitiiierbarkeit der besagten Makroinitiatoren verwendet werden. Gleichzeitig ist aber auch die abschließende Beurteilung des Vorliegens einer lebenden Polymerisation durch die Reinitiiierung von PBA mit NIPAAm und DMAEMA möglich. Die somit abschließende Diskussion zur ATRP von BA als lebende Polymerisation wird in den Kapiteln 6.1.4 und 6.1.6 geführt.

### 6.1.2 ATRP von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm)

Bevor die ATRP von NIPAAm näher betrachtet wurde, wurden zunächst die Methode der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, der GPC-Messung und der Gravimetrie mit Hinblick auf ihre Fehler bei der Umsatzbestimmung von NIPAAm untersucht. Dabei wurde das Ergebnis beobachtet, dass für die GPC-Messungen und die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie vergleichbare Umsätze für NIPAAm gemessen werden konnten. Allerdings wurde für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie festgestellt, dass mit steigender Polymerisationszeit die Umsätze scheinbar auch wieder abnehmen. Da dies nicht möglich sein konnte, wurde diese Methode nochmals genauer betrachtet. Dazu wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von PNIPAAm aufgenommen, dem zusätzlich monomeres NIPAAm hinzugefügt wurde. Interessanterweise konnte eine Veränderung der Lage des N-H-Peaks beobachtet werden, die umso ausgeprägter war, je mehr Monomer zur Lösung gegeben wurde (siehe Abbildung 122). Dabei veränderte kein anderer Peak im Spektrum seine Lage. Wenn  $\text{D}_2\text{O}$  zu PNIPAAm hinzugegeben wird, kann eine Tieffeldverschiebung des N-H-Peaks beobachtet werden und die Intensität des Peaks nimmt durch den Protonenaustausch ab. Im Gegensatz dazu bewirkt die Zugabe von NIPAAm eine Hochfeldverschiebung und die Intensität des Peaks wird beibehalten. Dies bedeutet, dass ein Protonenaustausch mit dem Polymer stattfindet, der unterschiedlich ist für Wasser und für das zugegebene Monomer. Dieser Austausch wurde zwar nicht tiefer untersucht, jedoch sind die Beobachtungen ein Hinweis darauf, dass Monomer und Polymer aggregieren. Diese Aggregation ist zusätzlich abhängig von der Monomerkonzentration. Diese wiederum ändert sich während der Durchführung einer Polymerisation von NIPAAm, wodurch ein systematischer Fehler der Umsatzbestimmung über die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie resultiert.

Zusätzlich ist zu beachten, dass auch die Umsatzbestimmung über GPC-Messungen einen Fehler beinhaltet, da die Fläche des Monomers im Allgemeinen als zu klein angenommen wird. Das Monomersignal, das mittels Brechungsindexdetektor in der GPC gemessen wird, kreuzt die Nulllinie und wird zeitweilig negativ. Da für die Umsatzbestimmungen immer nur die positive Fläche des Peaks



verwendet wird, wird der Anteil an Monomer als zu klein eingeschätzt und der Umsatz ist immer ein wenig zu groß. Dieses kann im Vergleich zur  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie auch beobachtet werden. Trotzdem wird für beide Methoden eine vergleichbare Kurve der Abhängigkeit des Umsatzes von der Polymerisationszeit erhalten (in diesem Fall eine Gerade bis zu einer Polymerisationszeit von 3 h) (siehe Abbildung 46).

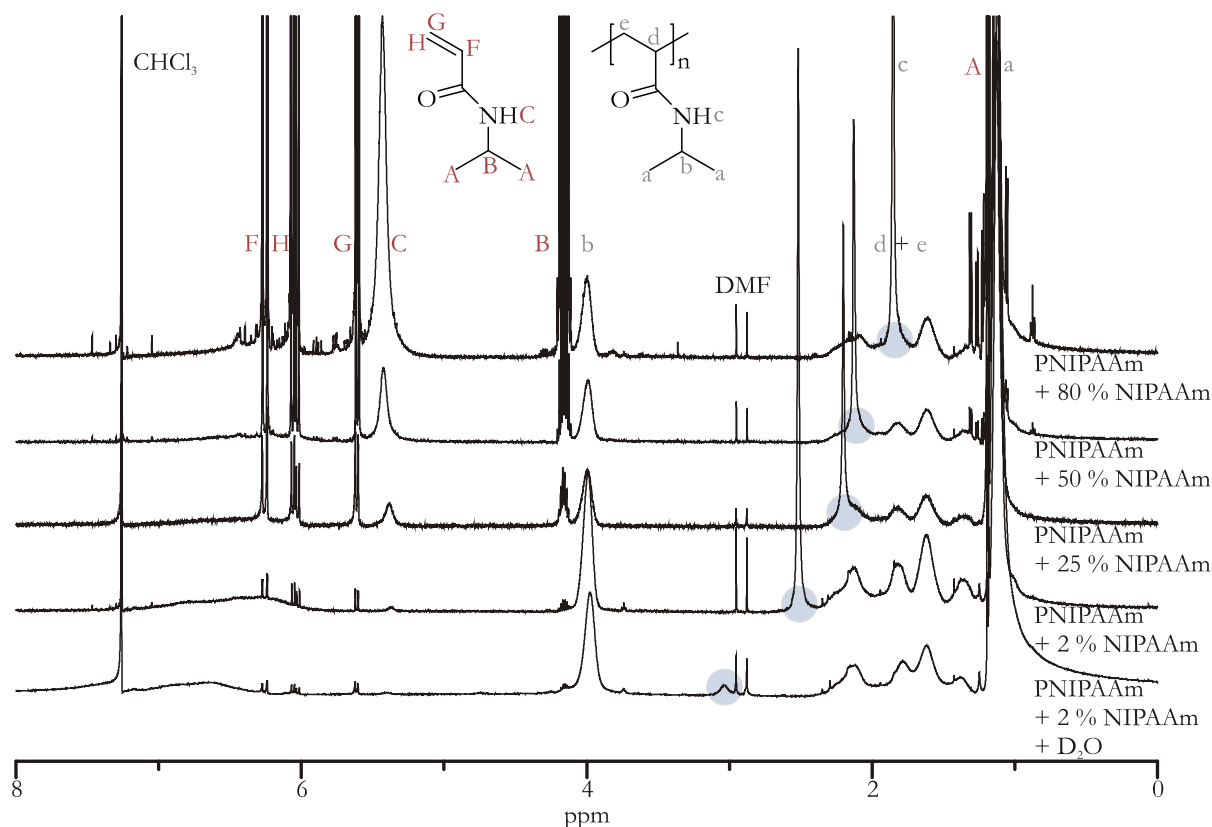


Abbildung 122.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von PNIPAAm in  $\text{CDCl}_3$  nach dem Protonenaustausch der N-H-Gruppe des Polymers (Signal ist hellblau hinterlegt) durch Wasser und durch die Zugabe von Monomer in unterschiedlichen Konzentrationen zur Abschätzung des systematischen Fehlers.

Die Ausbeutebestimmung über Gravimetrie beinhaltet einen sehr großen Fehler, da nur 1 mL Polymerlösung ausgefällt wurde. Zusätzlich wurde die Lösung mit steigendem Umsatz immer viskoser, wodurch der Fehler der Methode der Gravimetrie auch abhängig wird von der Polymerisationszeit.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass bei der Umsatz- bzw. Ausbeutebestimmung während der ATRP von NIPAAm jede Methode ihre individuellen Fehler beinhaltet. Durch den Abgleich miteinander konnte jedoch gesehen werden, dass die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie den geringsten systematischen Fehler verursacht und daher wurde allen weiteren Darstellungen der Ergebnisse diese Umsatzbestimmungsmethode zu Grunde gelegt.

Die ATRP von NIPAAm wurde zeitaufgelöst durchgeführt, wobei das Monomer zu Initiator Verhältnis variiert wurde. Es wurden Verhältnisse von  $[\text{NIPAAm}]:[\text{ECIP}]:[\text{CuCl}]:[\text{Me}_6\text{TREN}]$   $x:1:2:2$  (mit  $x = 100, 250$  oder  $500$ ) verwendet, wobei die Polymerisation bei  $25^\circ\text{C}$  in DMF mit einer Monomerkonzentration von  $c(\text{NIPAAm}) = 3.9 \text{ mol/L}$  durchgeführt wurde. In den Auftragungen der Kinetik erster Ordnung und der Abhängigkeit der Molmasse vom Umsatz (siehe Abbildung 47) kann der bereits in 5.1.2 diskutierte Effekt des abnehmenden Umsatzes mit steigendem Verhältnis von Monomer

zu Initiator beobachtet werden. Dieser ist nach Gleichung 15 auf die sinkende Initiatorkonzentration zurückzuführen. Nach 3 h Polymerisationszeit erreichen die Verläufe der Kinetik erster Ordnung aller Polymerisationen einen Plateau-Wert, was auch durch nicht weiter anwachsende Molmasse beobachtet werden kann. Jedoch werden innerhalb dieser 3 h lineare Verläufe der Auftragungen erhalten und PDIs um 1.2.

Die Abflachung der Kurven der Kinetik erster Ordnung kann bezugnehmend auf die bereits in der Literatur bekannte Diskussion hinsichtlich des lebenden Charakters der ATRP von NIPAAm betrachtet werden. Matyjaszewski<sup>[149]</sup> und Brittain<sup>[150]</sup> publizierten nahezu zur gleichen Zeit, dass die ATRP von *N,N*-Dimethylacrylamid und auch anderen Acrylamiden beeinträchtigt wird von: (1) der Inaktivierung des Katalysators durch die Komplexbildung mit dem sich bildenden Polymer (Chelateffekt), (2) niedrigen Werten der ATRP Gleichgewichtskonstante durch die starke terminale Bindung zwischen der letzten (Meth)Acrylamid-Einheit und dem Halogenatom und (3) einer nucleophilen Substitution des terminalen Halogenatoms durch die Amidgruppe (siehe Abbildung 123).

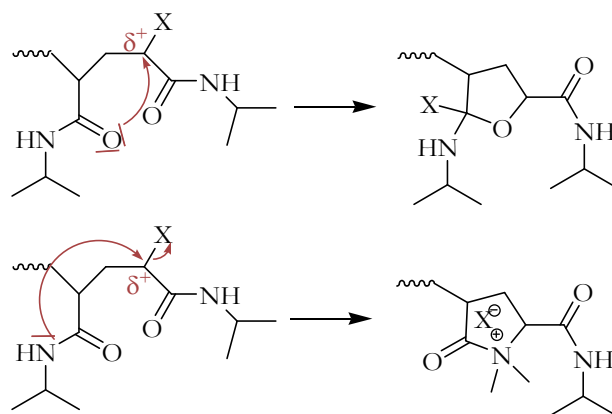


Abbildung 123. Endgruppenverlust während der ATRP von NIPAAm durch Substitution des terminalen Halogenatoms (X) durch die Amidgruppe (nach Literatur<sup>[149]</sup>).

Jedoch sollte die Verwendung eines Lösungsmittels, das Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann wie DMF, die Inaktivierung nach (1) und die Substitutionsreaktion nach (3) minimieren.<sup>[151]</sup> Werden Wasserstoffbrückenbindungen mit der Amid-Gruppe des Monomers und des Polymers ausgebildet, so kann die Wechselwirkung mit dem Katalysator und dem sich fortpflanzenden Kettenende verkleinert werden. Zusätzlich ist auch noch zu betonen, dass alle Polymerisationen zum gleichen Zeitpunkt, das heißt nach 3 h, zu stoppen scheinen. Daher kann die Inaktivierung des Komplexes nach (1) nicht der Hauptgrund für die Abflachung der Kurven der Kinetik erster Ordnung sein. Die Katalysatorkonzentration sinkt mit steigendem Monomerverhältnis, da die Monomerkonzentration konstant gehalten wurde. Somit sollte die Polymerisationen mit niedrigen Katalysatorkonzentrationen ([NIPAAm]:[ECIP]:[Me<sub>6</sub>TREN]:[CuCl] 500:1:2:2) eher stoppen, was jedoch nicht der Fall ist.

Eine Abflachung der Kurve der Kinetik erster Ordnung wie in dieser Arbeit konnte bereits für die ATRP von *N,N*-Dimethylacrylamid in DMF beobachtet werden.<sup>[152]</sup> Solch ein Verlauf ist normalerweise ein eindeutiger Hinweis auf das Auftreten von Terminationsreaktionen, die in der kontrollierten Polymerisation über die Technik der ATRP unterdrückt sein sollten. Jedoch können diese nicht die einzige Erklärung für die Abflachung sein, denn alle PDIs sind mit Werten um 1.2 niedrig und es liegt eine lineare

Beziehung nach der Kinetik erster Ordnung bis 3 h Polymerisationszeit vor. Dieses sind normalerweise Indizien für eine kontrollierte Polymerisation. Das ganze System wird zusätzlich noch komplizierter durch die Tatsache, dass der Kupferkomplex mit Me<sub>6</sub>TREN anfällig für Disproportionierungsreaktionen in DMF ist.<sup>[147, 148]</sup> Die Bildung von Cu(0) direkt bei Zugabe des Kupfersalzes zum entgasten Liganden konnte durch die Anwesenheit eines braun-roten Niederschlags optisch verfolgt werden. Dieses Cu(0) sollte einen starken Einfluss auf den Mechanismus der ATRP haben.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass keine klare Aussage über das Vorliegen einer kontrollierten ATRP von NIPAAm getroffen werden kann. Dies steht auch mit der widersprüchlichen neueren Literatur im Einklang. Eine abschließende Beurteilung der Polymerisation in Bezug auf das Vorliegen eines lebenden Mechanismus wird in 6.1.4 vorgenommen, da hier zusätzlich Reinitiiierungsversuche diskutiert werden.

### 6.1.3 ATRP von (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA)

Die ATRP von DMAEMA wurde in Anlehnung an die Literaturstelle<sup>[137]</sup> unter der Verwendung der Verhältnisse [DMAEMA]:[ECIP]:[CuCl]:[CuCl<sub>2</sub>]:[HMTETA] 100:1:1:0.1:1 in Toluol bei 50 °C zeitaufgelöst durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse stimmten nicht mit der Literatur überein, da keine lineare Abhängigkeit der Auftragung der Kinetik erster Ordnung und der Molmasse vom Umsatz erzielt werden konnte (siehe Abbildung 49). Die Kurvenverläufe legen eine langsame Initiierung im Vergleich zur Kettenfortpflanzung nahe. Dies ist insoweit auch zu erklären, dass der Initiator ECIP die unreaktivere Chlorid-Abgangsgruppe besitzt und dabei ein sekundäres Radikal generiert wird (siehe Abbildung 124). Somit besitzt dieser Initiator vor allem im Vergleich zum Monomer, das als Methacrylat ein tertiäres Radikal generiert und somit sehr reaktiv ist, eine geringere Reaktivität. Dies hat zur Folge, dass, wenn einmal ein ECIP initiiert und eine Monomereinheit DMAEMA addiert wurde, dieses reaktivere Kettenende bevorzugt weiterreagieren wird anstatt weitere ECIPs zu initiieren. Die Tatsache, dass die Ketten nicht simultan wachsen, kann auch durch die PDIs, die zu jeder Polymerisationszeit größer als 1.5 waren, belegt werden.

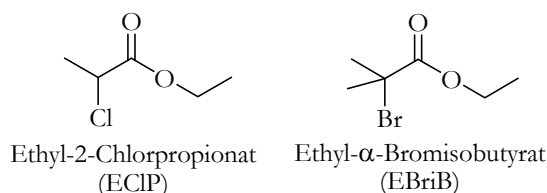


Abbildung 124. Strukturformeln der Initiatoren ECIP und EBriB.

Auf Basis dieser Überlegungen wurde im nächsten Schritt der reaktivere Initiator EBriB (siehe Abbildung 124) verwendet und die Zugabe von CuCl<sub>2</sub> direkt zu Beginn der Polymerisation weggelassen. Auch die mit diesem System erhaltenen Auftragungen der Kinetik erster Ordnung und der Molmasse gegen den Umsatz weisen immer noch die Charakteristika der langsamen Initiierung einhergehend mit einer Induktionsphase auf (siehe Abbildung 50). Durch Variation des Monomer zu Initiator Verhältnisses konnte der Umsatz nicht wie bei den Polymerisationen von BA und NIPAAm nach Gleichung 15 variiert

werden. Jedoch ist zu beachten, dass für alle Polymerisationen mit diesem ATRP-System PDIs um 1.2 erhalten wurden. Dies bedeutet, dass trotz langsamer Initiierung ein simultanes Kettenwachstum erzielt werden konnte. Diese Aussage kann vor allem für die Polymerisation mit den Verhältnissen von [DMAEMA]:[EBriB]:[CuBr]:[HMTETA] 200:1:1:1 gezeigt werden. Die Auftragung der Molmasse gegen den Umsatz besitzt zunächst einen schnellen Anstieg, wird aber dann nahezu linear und kann sogar, im Gegensatz zu den anderen Polymerisationen, relativ gut reproduziert werden. Insgesamt kann aber gesagt werden, dass durch die verwendeten Bedingungen die Kontrolle über die Polymerisation nicht besonders groß war. Dies wird vor allem auf die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel zurückgeführt. Auch wenn die Literaturstelle<sup>[137]</sup> eine gute Kontrolle über ATRP von DMAEMA in diesem Lösungsmittel erzielt, zeigen andere Arbeiten, dass die niedrige Löslichkeit des Kupferkomplexes in diesem unpolaren Lösungsmittel in einer langsamen und unkontrollierten ATRP resultiert.<sup>[153]</sup> Diese Eigenschaften der ATRP können mit den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen bestätigt werden. Desweiteren ist auch zu sagen, dass gezeigt wurde, dass das Monomer DMAEMA reduzierende Eigenschaften besitzt. Es konnte eine ARGET ATRP durchgeführt werden, bei der zu Beginn dem Reaktionssystem nur Cu(II) hinzugesetzt wurde.<sup>[154]</sup> Das Monomer war in der Lage, dieses Cu(II) zu Cu(I) zu reduzieren und somit eine kontrollierte ATRP von DMAEMA zu initiieren. Diese Eigenschaft des Monomers sollte die Reaktionsbedingungen der normalen, hier verwendeten ATRP komplizierter werden lassen.

Der größte Nachteil der bisher verwendeten Bedingungen war, dass es nicht möglich war, die gewünschten Molmassen gezielt zu synthetisieren. Daher wurden die ATRP-Bedingungen weiter variiert. Es wurde Aceton als polareres Lösungsmittel verwendet und erneut CuBr<sub>2</sub> direkt zu Beginn der Polymerisation zugesetzt. Zwar wurden hier keine weiteren zeitaufgelösten Versuche durchgeführt, dennoch lässt sich mit den zwei durchgeführten Polymerisationen nach der Literatur<sup>[138]</sup> sagen, dass die Ergebnisse nicht eindeutig sind. Einmal konnten die in der Literatur erhaltenen Ergebnisse reproduziert werden und einmal wiederum nicht vollständig (siehe Tabelle 8). Allerdings ist hier zu betonen, dass die Reaktionszeit mit 4.25 h anstatt 4 h leicht überschritten wurde, dadurch ein erhöhter Umsatz von 82 % anstatt 50 % erhalten wurde und somit die Molmasse auch ca. doppelt so hoch ist. Dennoch konnte ein PDI von 1.29 erhalten werden. Dies spricht dafür, dass die Polymerisation mit [DMAEMA]:[EBriB]:[CuBr]:[CuBr<sub>2</sub>]:[HMTETA] 150:1:0.7:0.3:1 in 50 Vol.-% Aceton bei 50 °C kontrolliert verläuft und hier auch Bedingungen gefunden wurden, um Molmassen vorhersagen zu können. Um diese Aussagen bestätigen zu können, wären jedoch weitere (zeitaufgelöste) Versuche notwendig.

Eine abschließende Diskussion zum Vorliegen einer lebenden Polymerisation in Anhängigkeit von den verwendeten ATRP-Bedingungen ist in 6.1.6 zu finden.

## 6.1.4 Blockcopolymerisation von *n*-Butylacrylat (BA) und *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm)

### Reinitiiierung von PNIPAAm

Es wurden drei Versuche durchgeführt, in denen ein PNIPAAm-Makroinitiator mit BA (unter den Bedingungen [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] in DMF bei 70 °C,  $c(\text{BA}) = 3.58 \text{ mol/L}$ ) reinitiiert werden sollte. Wie aus Tabelle 9 zu ersehen ist, konnte unabhängig von der verwendeten Methode für keinen dieser Versuche eine Anpolymerisation eines PBA-Blocks nachgewiesen werden. Es war zwar zu erwarten, dass auf Grund der gewählten Synthesesequenz von PNIPAAm als ersten Block, polymerisiert mit einem Chlorid-System, und PBA als zweiten Block, polymerisiert mit einem Bromid-System, eine schlechte Kontrolle über die ATRP erhalten werden sollte, weil jeweils das reaktivere Monomer und Halogensystem als zweites verwendet wurde. Dies sollte die Initiatoreffizienz erheblich absenken. Dennoch sollte eine Initiierung der PNIPAAm-Ketten möglich sein. Eine ähnliche Beobachtung konnte jedoch bereits bei der oberflächeninitiierten ATRP eines vergleichbaren Systems von PET-Kernspurmembranen gemacht werden.<sup>[155]</sup> Auch hier waren die PNIPAAm-Blöcke, die mit einem Chlorid-System mit Me<sub>6</sub>TREN als Liganden in DMF über ATRP polymerisiert wurden, nicht durch *tert*-Butylacrylat unter Verwendung der gleichen Bedingungen reinitiiierbar.

Insgesamt ist aber zu sagen, dass die niedrigen PDIs, die linearen Abhängigkeiten der zeitaufgelösten Versuche bis zu einer Polymerisationszeit von 3 h und das hohe Maß an Reproduzierbarkeit für eine Kontrolle der ATRP sprechen. Die letzte Charakteristik einer lebenden Polymerisation kann jedoch nicht erfüllt werden. Die PNIPAAm-Ketten sind nicht reinitiiierbar. Dies könnte für einen Endgruppenverlust sprechen. Typischerweise treten bei der ATRP bei hohen Umsätzen von 80-90 % Endgruppenverlustsreaktionen auf, da die Geschwindigkeit der Kettenfortpflanzung hier reduziert ist, wohingegen die Kettentransfergeschwindigkeit über die gesamte Polymerisationszeit gleich groß ist.<sup>[84]</sup> Ihr kommt also bei höheren Umsätzen eine größere Bedeutung zu. Jedoch ist zu beachten, dass bei den in dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationen nach 3 h selbst für die den höchsten Umsatz erzielende Polymerisation mit einem Verhältnis von Monomer zu Initiator von 100:1 nur ein Umsatz von  $\sim 65 \%$  erhalten wurde. Dies bedeutet, dass hier die Transferreaktionen noch nicht dominierend sein können. Zusätzlich ist dieser Endgruppenverlust durch Transfer immer von einem drastischen Anstieg des PDIs begleitet, da sich auch relativ kleine Ketten bilden. Dieser konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Allerdings gibt es Reaktionen, die, wie bereits in 6.1.2 beschrieben, gerade für die ATRP von NIPAAm bekannt, zum Endgruppenverlust führen. Um diesen Verlust des terminalen Chlorid-Atoms nachzuweisen, wurde versucht, MALDI-ToF MS Spektren von PNIPAAm aufzunehmen. Es ist aber veröffentlicht, dass die Analyse von höher molekularem PNIPAAm mittels dieser Methode nicht einfach ist.<sup>[156]</sup> Trotz Testung unterschiedlicher Matrices und Variation der Messbedingungen konnten auf Grund niedriger Signalintensität für die hier synthetisierten Polymere ebenfalls keine aussagekräftigen MALDI-ToF MS Spektren erhalten werden.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die ATRP von NIPAAm unter der in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen sehr reproduzierbare Ergebnisse lieferte und somit ein hohes Maß an Kontrolle aufwies. Jedoch konnte der Polymerisation kein lebender Charakter zugesprochen werden, da die Polymere nicht reinitiiert werden konnten. Dieses Ergebnis korreliert sehr gut mit den in der Literatur beschriebenen widersprüchlichen Aussagen bezüglich der Kontrolle und der Lebendigkeit der ATRP von NIPAAm.

### Reinitiiierung von PBA (ATRP mit [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] in DMF bei 70 °C, c(BA) = 3.58 mol/L)

Die ATRP von BA unter diesen Bedingungen wies wenig Kontrolle auf (siehe 5.1.2). Dennoch konnten die verschiedenen Makroinitiatoren aus PBA erfolgreich mit NIPAAm reinitiiert werden. Dies konnte durch einen Molmassenzuwachs im GPC und das Auftreten charakteristischer Signale im <sup>1</sup>H-NMR- und ATR-IR-Spektrum belegt werden. Gleichzeitig war auch eine gute Initiierungseffizienz der noch lebenden Kettenenden von PBA zu beobachten. Der PDI des zweifach ausgefällten Blockcopolymers glich dem der für die Homopolymerisation von NIPAAm erhaltenen. Dies ist durch die Syntheseabfolge des reaktiveren BAs als ersten Block und des weniger reaktiveren NIPAAms unter Beibehaltung des Chlorid-Systems auch zu erwarten. Gleichzeitig war zusätzlich ein vergleichbarer linearer Anstieg der Kinetik erster Ordnung bis zu einer Polymerisationszeit von 3 h zu beobachten, ähnlich dem Verlauf der Homopolymerisation. Jedoch ist zu betonen, dass im GPC auch tote Kettenenden identifiziert werden konnten. Dabei ist aus Abbildung 125 durch die Abschätzung der Fläche des Signals der toten Kettenenden klar zu erkennen, dass die Anzahl stark von der Polymerisationszeit des BAs abhängt. Mit steigender Polymerisationszeit von 90 min auf 150 min wurden 50 % aller lebenden Kettenenden verloren.

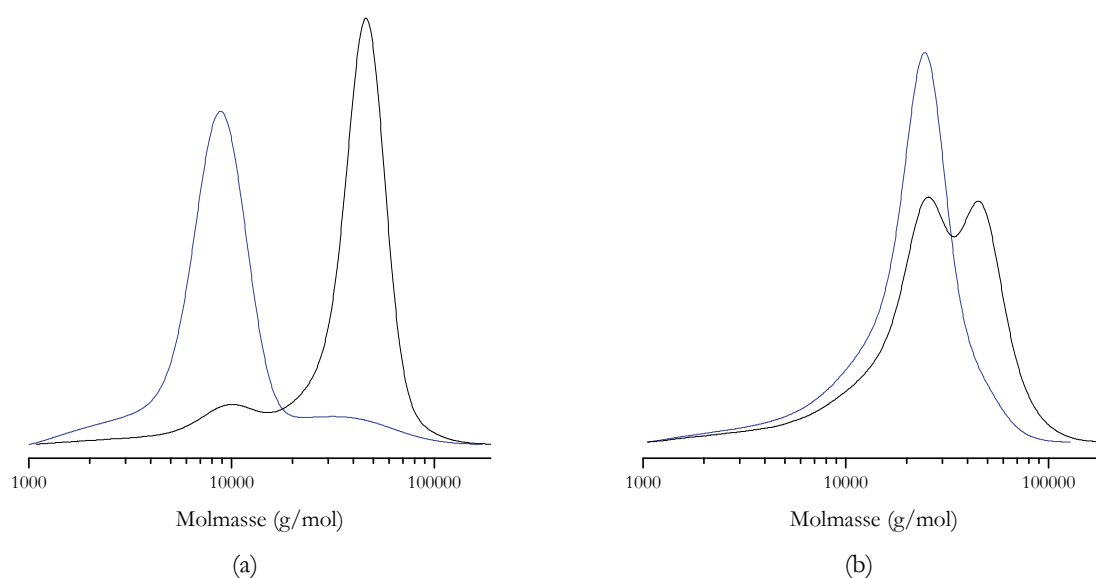


Abbildung 125. Reinitiiierung von PBA mit NIPAAm in Abhängigkeit der Polymerisationszeit des Makroinitiators (synthetisiert über die Bedingungen [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] 250:1:2:2, c(BA) = 3.58 mol/L in DMF bei 70 °C) (a) 90 min und (b) 150 min: — erster Block PBA; — Reinitiiierung des ersten Blocks mit NIPAAm.

Diese Tatsache unterstreicht, dass keine kontrollierte ATRP von BA vorliegen kann. In einer erfolgreichen ATRP nimmt die Wahrscheinlichkeit von Terminationen mit steigender Polymerisationszeit ab.<sup>[84]</sup> Das simultane Wachsen der Ketten bewirkt, dass die Diffusion der Kettenenden zueinander, die zu einer Rekombination der Radikale führt, langsamer und das Aufeinandertreffen somit immer seltener wird. Unter den hier verwendeten ATRP Bedingungen für BA kann genau das Gegenteil beobachtet werden. Hier nehmen die Terminationsreaktionen mit steigender Polymerisationszeit und somit auch Molmasse an PBA zu.

Es bleibt festzuhalten, dass die Bedingungen der ATRP von BA ([BA]:[ECIP]:[CuCl]:[Me<sub>6</sub>TREN] in DMF bei 70 °C, c(BA) = 3.58 mol/L) zwar wenig Kontrolle aufweisen und auch nur einen bedingt lebenden Charakter besitzen, aber dennoch erfolgreich dazu genutzt werden konnten, um gezielt PBA-*b*-PNIPAAm herzustellen. Unter Kenntnis der Molmasse des PBA-Blockes war es sehr gut möglich, die Molmasse des PNIPAAms, wie durch die Homopolymerisation von NIPAAm vorhergesagt, einzustellen. Es musste jedoch beachtet werden, dass die potentiell zu erhaltene Ausbeute an Blockcopolymer stark von der Polymerisationszeit des PBAs und dem Ausmaß der damit gebildeten toten Kettenenden abhing.

#### **Reinitiiierung von PBA (optimierte ATRP mit [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[HMTETA] in DMF bei 50 °C, c(BA) = 7 mol/L)**

Wie bereits in 5.1.2 beschrieben, kann der Analyse der Homopolymerisation von BA unter den optimierten Bedingungen der ATRP ein hohes Maß an Kontrolle entnommen werden. Ebenso konnten beide so synthetisierten Makroinitiatoren mit NIPAAm reinitiiert werden. Auch hier konnten gute Ergebnisse der Polymerisation von NIPAAm im Vergleich zur Homopolymerisation erzielt werden. Dies bedeutet bei dieser Polymerisation, dass ein erfolgreicher Halogenaustausch vorgenommen wurde. Dieser ist nicht erforderlich, da das unreaktivere NIPAAm an PBA anpolymerisiert wurde, was auch unter Beibehaltung des Chlorid-Systems erfolgreich war (siehe oben). Dennoch verläuft er erfolgreich und führt zu einem hohen Maß an Kontrolle über die ATRP von NIPAAm. Jedoch ist entgegen der hier getroffenen Aussagen immer noch ein geringer Anteil an toten Kettenenden des PBA-Makroinitiators in den GPC-Spuren des Blockcopolymers nachweisbar (siehe Abbildung 126). Zusätzlich nimmt die Anzahl der irreversibel terminierten Ketten, erkennbar an der Fläche des Signals bei der Molmasse des Makroinitiators, mit steigender Polymerisationszeit zu.

Dieses Verhalten des polymerisationszeitabhängigen Verlusts an lebenden Kettenenden ist, wie bereits oben beschrieben, für die ATRP völlig untypisch. Im Gegensatz dazu weisen aber alle anderen Ergebnisse auf eine sehr hohe Kontrolle und das Vorliegen einer lebenden Polymerisation hin. Dieser Gegensatz könnte erklärt werden, wenn man berücksichtigt, dass BA bekannt dafür ist, dass während der Polymerisation Kettentransferreaktionen auftreten.<sup>[157]</sup> Zwar konnte gezeigt werden, dass diese in der ATRP im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation reduziert werden, jedoch bewirkt gerade der Ligand PMDETA wiederum Kettentransferreaktionen in Alkylacrylaten.<sup>[158]</sup> Bei diesem Liganden findet ein Transfer des Protons eines Kohlenstoffs direkt neben dem zentralen Stickstoff an das aktive Kettenende statt. Dadurch wird die Polymerkette irreversibel H-terminiert und somit verliert sie das

lebende Kettenende. Das gebildete PMDETA-Radikal ist wiederum sehr inaktiv. Diese Transferreaktion sollte mit steigender Polymerisationszeit auch vermehrt auftreten und könnte somit das Vorliegen der toten Kettenden erklären. In der optimierten Polymerisation von BA dieser Arbeit wies der Ligand PMDETA aber deutlich bessere Ergebnisse der ATRP als der zuvor verwendete Ligand Me<sub>6</sub>TREN auf. Dies könnte vor allem daran liegen, dass der Transfer am geringsten ist, wenn ein Verhältnis von PMDETA zu CuBr von 1:1 verwendet wird. Die Anbindung des Liganden an das Kupfer reduziert seine Reaktivität bezüglich der betrachteten Reaktion.

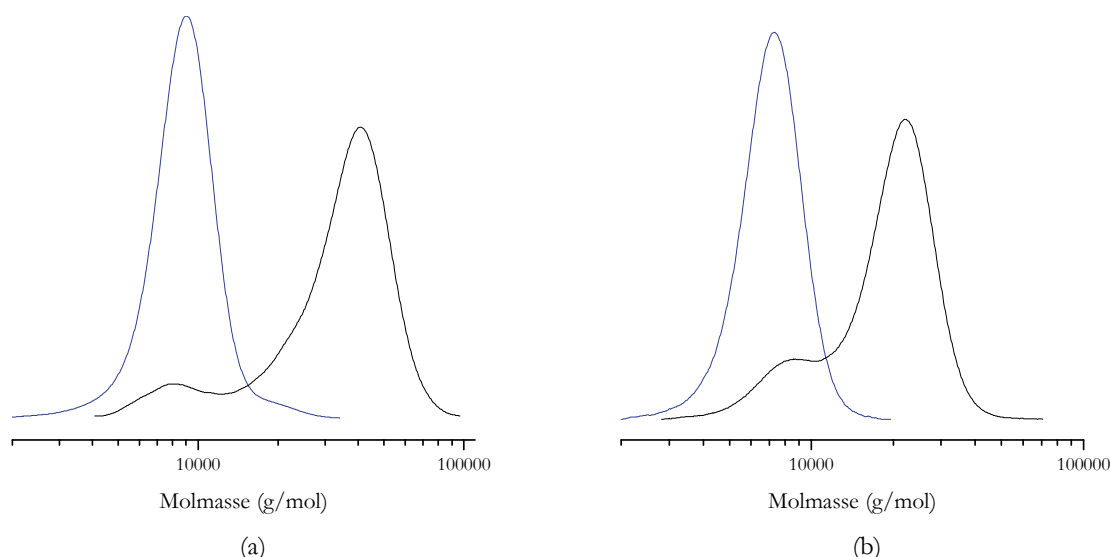


Abbildung 126. Reinitiiierung von PBA mit NIPAAm in Abhängigkeit der Polymerisationszeit des Makroinitiators (synthetisiert über die Bedingungen [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[PMDETA] 100:1:1:1,  $c(\text{BA}) = 7 \text{ mol/L}$  in DMF bei  $50^\circ\text{C}$ ) (a) 45 min und (b) 90 min: — erster Block PBA; - - Reinitiiierung des ersten Blocks mit NIPAAm.

Das Stattfinden von Kettentransferreaktionen kann daran erkannt werden, dass die erhaltene Molmasse des synthetisierten Polymers immer geringer ist als die Molmasse, die theoretisch durch den Umsatz des Monomers berechnet werden kann.<sup>[84]</sup> Gleichzeitig sollte der PDI mit steigendem Umsatz auch größer werden und die Auftragung des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz keinen linearen Verlauf besitzen. Betrachtet man unter diesen Aspekten nochmals die Homopolymerisation von BA unter den optimierten Bedingungen, so ist zunächst zu sehen, dass über die gesamte Polymerisationszeit niedrige PDIs erhalten werden. Dies ist jedoch nicht überraschend, da der Transfer hier nicht zwischen zwei Polymerketten stattfindet, sondern mit dem niedermolekularen Liganden. Das gebildete PMDETA-Radikal ist wiederum inaktiv und wird nicht als Initiator zu einer Polymerisation genutzt. Das irreversibel terminierte Kettenende hingegen besitzt bei steigenden Molmassen immer weniger Einfluss auf den gesamten PDI. Jedoch kann aus Abbildung 127 erkannt werden, dass die Molmasse beziehungsweise der Polymerisationsgrad der synthetisierten Polymere immer niedriger ist als der berechnete Wert, der auf Basis des Monomerumsatzes erhalten wurde.

Wie bereits in 4.3.1.1 dargelegt, werden die über die GPC erhaltenen Molmassen für PBA als relativ exakt angesehen, obwohl PMMA als Kalibrationspolymer verwendet wurde. Somit könnten die kleineren Polymerisationsgrade durch die stattfindende Transferreaktion mit dem Liganden PMDETA erklärt werden. Zusätzlich ist auch noch zu beachten, dass für die Polymerisation mit einem Verhältnis von



100:1:1:1 Umsätze erzielt wurden, die im Bereich von 80-90 % liegen. Wie bereits oben beschrieben, sind in diesem Fall auch Kettentransferreaktionen zwischen zwei Polymerketten begünstigt. Da die Auftragung der theoretischen Polymerisationsgrade in diesem Umsatzbereich eine Abflachung aufweist, könnte dies ein Indiz für das Stattfinden auch solcher Transferreaktionen sein. Insgesamt kann somit gefolgert werden, dass die optimierten Bedingungen der ATRP von BA sowohl eine kontrollierte als auch eine lebende Polymerisation zulassen. Es wird davon ausgegangen, dass der benötigte Ligand PMDETA Transferreaktionen eingeht und daher in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit tote Kettenenden auftreten.

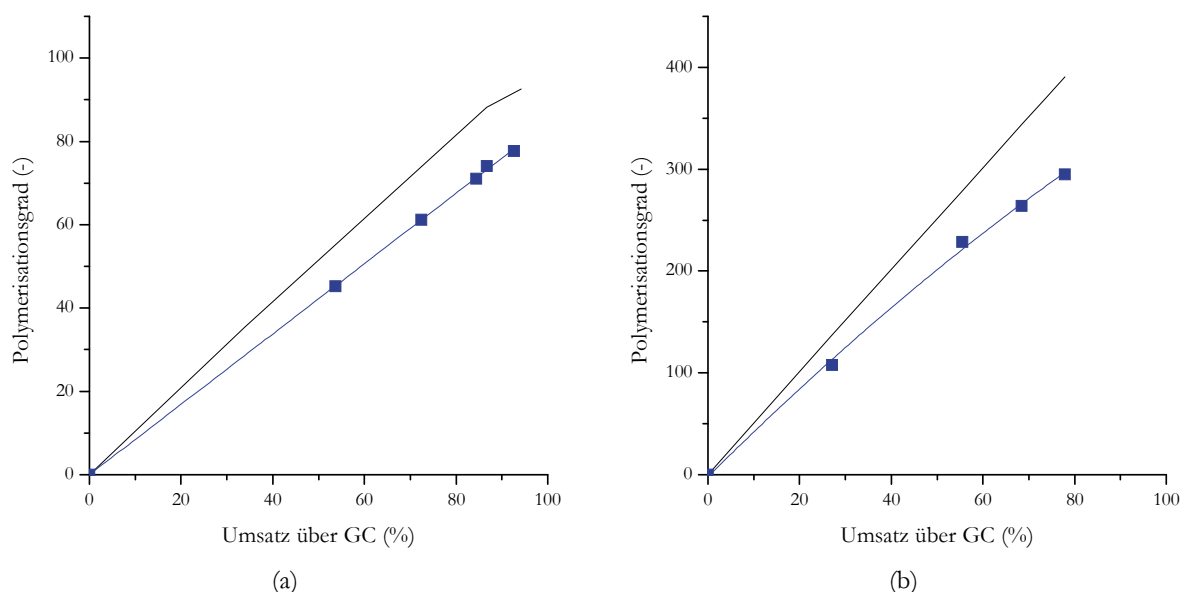


Abbildung 127. Abschätzung des Kettentransfers während der ATRP von BA mit [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[PMDETA],  $c(\text{BA}) = 7 \text{ mol/L}$  in DMF bei  $50^\circ\text{C}$  (a) 100:1:1:1 und (b) 500:1:1:1: — Molmasse bestimmt über GPC; — theoretische Molmasse berechnet über den Umsatz der GC.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit der optimierten ATRP von PBA als erstem Block und der ATRP von NIPAAm als zweitem Block gezielt Blockcopolymere mit gewünschten Molmassen und Blockverhältnissen synthetisiert werden konnten. Es ist ein Aufreinigungsschritt durch Ausfällen in *n*-Heptan auch für diese Polymerisationssequenz nötig (siehe 5.1.5). Dieser Schritt ist jedoch nicht besonders aufwendig und führt zum gewünschten Ergebnis des Erhalts des reinen Blockcopolymers. Zu betonen ist hier, dass die Hansen-Löslichkeitsparameter erfolgreich zur Vorhersage der selektiven Lösungseigenschaften genutzt werden konnten und dadurch eine Abtrennung der toten PBA-Ketten vom Blockcopolymer möglich war.

### 6.1.5 Pfropfcopolymerisation von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) an Poly(butylmethacrylat) (PBMA)

Das Rückgrat PBMA-*co*-PIniMer wurde zunächst durch eine statistische Copolymerisation der Monomere BMA und IniMer synthetisiert. Dabei war zu beobachten, dass unter Verwendung von frisch destilliertem BMA das Monomer IniMer zu einem geringeren Anteil ins Rückgrat eingebaut wurde als es in der Polymerisationslösung vorlag. Da beide Monomere als Methacrylate vergleichbare

Copolymerisationsparameter besitzen sollten, könnten sterische Faktoren für dieses Ergebnis verantwortlich sein. Das Monomer IniMer ist etwas größer als BMA, was dazu führen könnte, dass nach der Anlagerung von IniMer im Polymer die weitere Polymerisation nicht mehr rein statistisch ist.

Im anschließenden Schritt wurde die Pfpfung von NIPAAm unter den in dieser Arbeit verwendeten Bedingung mit Me<sub>6</sub>TREN als Liganden und einem Chlorid-System in DMF bei 25 °C vorgenommen. Jedoch ist zu beachten, dass der entscheidende Unterschied zur Homopolymerisation ist, dass der Initiator auf Grund seiner Größe nur langsam diffundieren kann. Somit ist die Kettenfortpflanzung durch die Monomerdiffusion bestimmt. Zunächst erfolgte die Pfpfung unter Zugabe freien Opferinitiators ECIP. Dabei resultieren in Abhängigkeit vom Rückgrat vollkommen unterschiedliche Auftragungen der Kinetik erster Ordnung und der Molmasse gegen den Umsatz (siehe Abbildung 56). Die Analyse des durch den Opferinitiator entstehenden Homopolymers wies für beide Reaktionen eine Schulter der GPC-Spuren zu höheren Molmassen hin auf, die auf Terminationsreaktionen zurückgeführt werden können. Diese Schultern konnten in der reinen Homopolymerisation von NIPAAm nicht beobachtet werden. Jedoch liegen bei der Pfpfung an ein Rückgrat andere Abhängigkeiten der Terminationsreaktionen vor. Während für die ATRP mit einem niedermolekularen Initiator die Terminationswahrscheinlichkeit mit längerer Polymerisationszeit sinkt, muss bei einer Pfpfung mit einem Makroinitiator beachtet werden, dass die Ketten, die an einem Rückgrat initiiert wurden, zunächst nicht untereinander terminieren können. Das Rückgrat enthält 6 % oder 1 % an Initiator. Dies bedeutet, dass kurze Kettenenden am Rückgrat sich zunächst nicht treffen können und somit auch nicht rekombinieren können. Jedoch können sie immer noch mit den frei wachsenden Ketten, die durch den Opferinitiator entstehen, terminieren. Insgesamt ist somit die Terminationswahrscheinlichkeit bei kurzer Polymerisationszeit herabgesetzt, da nur ein Teil der aktiven Ketten frei beweglich ist. Dieses wiederum sollte einen Einfluss auf den „Persistent Radical Effect“ besitzen, was erklären könnte, warum die Auftragungen der Kinetik erster Ordnung für die Pfpfungen nicht linear sind.

Insgesamt verlief die Polymerisation mit 1 % IniMer im Rückgrat, das eine Molmasse von 46 500 g/mol besitzt, kontrollierter als die mit 6 % Initiator in einem Rückgrat von 26 600 g/mol. Die geringere Initiatorkonzentration bei der ersten Pfpfung führt nach Gleichung 15 zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies könnte insgesamt einen Einfluss auf den Grad der Kontrolle über die Polymerisation haben. Im Gegensatz dazu wird für die Pfpfung mit einer hohen Initiatorkonzentration von 6 % IniMer im Rückgrat eine schnelle Erhöhung des Umsatzes nach einer Polymerisationszeit von 2 h beobachtet und gleichzeitig wird die Polymerisationslösung viskoser. Geht man davon aus, dass gar keine Kontrolle während der Pfpfung vorliegt, so könnte dieses als Trommsdorff-Effekt bekannte Verhalten für freie radikalische Polymerisationen auf die Verringerung von Terminationsreaktionen zurückgeführt werden.<sup>[114]</sup> Mit steigendem Umsatz während einer Bulk-Polymerisation kommt es durch die Bildung von langen Ketten zur Erhöhung der Viskosität. Dies hat zur Folge, dass die durch die Polymerisation freiwerdende Wärme schlechter abgeführt werden kann und dadurch die Diffusionsgeschwindigkeit der kleinen Monomere erhöht wird. Gleichzeitig sind die reaktiven

Kettenenden am Polymer jedoch schlechter beweglich, können daher schlechter zueinander finden und terminieren. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit, die durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Monomere gesteuert wird. Jedoch ist dieser Effekt durch Zugabe von Lösungsmittel normalerweise vermeidbar. Die Pfropfung von NIPAAm an das Rückgrat wird in einer Lösungsmittelpolymerisation vorgenommen. Zusätzlich ist zu sagen, dass der Trommsdorff-Effekt in einer kontrollierten ATRP nicht auftreten sollte, da die Terminationsreaktionen bereits von Anfang an unterdrückt werden sollten.<sup>[84]</sup> Da Monomere und Deaktivatoren beide vergleichbar klein sind, diffundieren sie gleich schnell und die Fortpflanzung und die Deaktivierung sind zunächst gleich wahrscheinlich. Mit steigendem Umsatz kann es zwar auch zu einer Erhöhung der Viskosität kommen, wie bei der Pfropfung mit NIPAAm beobachtet. Dennoch bleibt die Diffusionsgeschwindigkeit des Monomers und des Deaktivators gleich groß. Dadurch kann keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit verzeichnet werden. In dem vorliegenden Fall kann gesagt werden, dass ein gewisser Grad an Kontrolle vorliegen muss, da die Molmasse des Pfropfcopolymers durch den drastischen Anstieg des Umsatzes dennoch nicht wesentlich ansteigt. Der Trommsdorff-Effekt kann somit nicht für das schnelle Ansteigen des Umsatzes verantwortlich gemacht werden. Die genauen Ursachen konnten jedoch nicht mittels der verwendeten Analysemethoden identifiziert werden.

Abschließend wurde die Pfropfung von NIPAAm unter Zugabe von Opferinitiator und unter Zugabe von Cu(II) zu Beginn der Polymerisation verglichen. Wie an den GPC-Spuren in Abbildung 128 zu erkennen ist, treten bei der Pfropfung mit Opferinitiator mehr Terminationen auf, da eine ausgeprägte Schulter zu höheren Molmassen hin erkennbar ist. Hier ist zu beachten, dass unter Verwendung von Cu(II) zur Erhöhung der Konzentration der persistenten Radikale erst Terminationen auftreten können, wenn die Molmasse der aufgepfropften Ketten einen Wert erreicht, der es zulässt, dass Kettenenden an einem Rückgrat sich treffen können beziehungsweise die sterische Hinderung überwunden werden kann, dass zwei aufgepfropfte Ketten unterschiedlicher Rückgrate rekombinieren können.

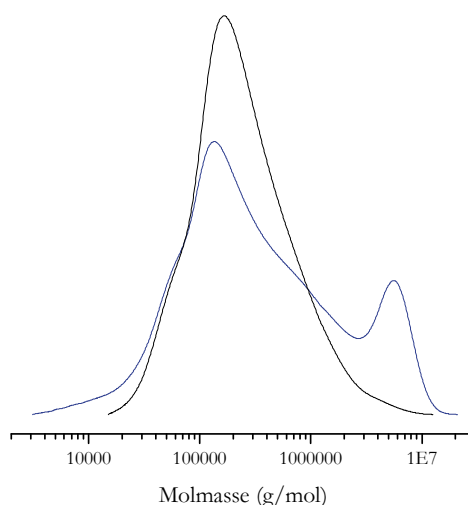


Abbildung 128. GPC-Spuren zum Vergleich der Pfropfung von NIPAAm über ATRP an PBMA-co-PIniMer mit 46 500 g/mol und 1 % IniMer: — mit Opferinitiator; — mit Cu(II).

Bei der Pfropfung von NIPAAm unter Verwendung eines Opferinitiators liegen frei bewegliche Ketten vor, die mit den an das Rückgrat aufgepfropften Ketten terminieren können. Zusätzlich ist hier die Initiatorkonzentration doppelt so hoch wie die im vergleichbaren Versuch mit Zugabe von Cu(II). Dadurch sollten niedrigere Molmassen der aufgepfropften Ketten erwartet werden. Dieses kann durch die leichte Verschiebung des Hauptsignals der GPC-Spuren für die Pfropfung unter Verwendung eines Opferinitiators bestätigt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Pfropfcopolymere mit PBMA als Rückgrat und PNIPAAm-Seitenketten erfolgreich synthetisiert werden konnten. Dabei wurden bei der Pfropfung von NIPAAm mittels ATRP vergleichbare Ergebnisse zu denen der Homopolymerisation erhalten. Jedoch treten Effekte während der ATRP auf, die bedingt durch die Änderung der Bedingungen, wie erhöhte Initiatorkonzentration oder Zugabe von Cu(II), das Polymerisationsverhalten beeinflussen und damit schwerer vorhersagbar machen. Dennoch konnten Polymere unterschiedlicher Zusammensetzung und Molmasse erhalten werden.

### 6.1.6 Blockcopolymerisation von *n*-Butylacrylat (BA) und (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA)

Für die Synthese eines Blockcopolymers PBA-*b*-PDMAEMA oder PDMAEMA-*b*-PBA wurden für die Polymerisation von BA nur die optimierten Bedingungen der ATRP verwendet (siehe 5.1.2). Jedoch wurden unterschiedliche Bedingungen der ATRP von DMAEMA angewendet.

#### ATRP von DMAEMA mit [DMAEMA]:[EBriB oder PBA]:[CuCl]:[HMTETA] in Toluol bei 50 °C, c(DMAEMA) = 5 mol/L

Zunächst wurden Makroinitiatoren aus PDMAEMA über diese Bedingungen synthetisiert, indem eine Variation des Monomer zu Initiator Verhältnisses vorgenommen wurde und auch die Polymerisationszeit verändert wurde. Wie in Tabelle 12 dargestellt ist, konnte einer dieser Makroinitiatoren erfolgreich mit BA reinitiiert werden, der andere wiederum nicht. Dies spiegelt zunächst einmal die schlechte Reproduzierbarkeit wieder, die bereits in der Homopolymerisation von DMAEMA unter diesen Bedingungen beobachtet wurde. Gerade der Makroinitiator, der mit den Verhältnissen 200:1:1:1 synthetisiert wurde, die bei der Homopolymerisation von DMAEMA als am besten befunden wurde, konnte nicht reinitiiert werden. Hierbei ist auch zu beachten, dass die Synthese des Makroinitiators PDMAEMA mit einem Chlorid-System erfolgte und die anschließende Polymerisation von BA mit einem Bromid-System. Diese Tatsache sollte zur Folge haben, dass zwar die Initiatornutzung reduziert werden sollte, jedoch sollten die Makroinitiatoren durch den Ersatz von Chlor durch Brom insgesamt reaktiver und somit leichter reinitiiert sein. Trotzdem konnte der eine Makroinitiator nicht reinitiiert werden. Dennoch spiegelt sich dieser Effekt der schlechten Initiatornutzung in dem relativ hohen PDI von 1.40 des Blockcopolymers wider, das erhalten werden konnte, indem PDMAEMA reinitiiert wurde.

Der Makroinitiator PBA, der durch die optimierte ATRP von BA erhalten wurde, konnte erfolgreich für diese Bedingungen der ATRP von DMAEMA reinitiiert werden. Dies steht mit der bereits in 6.1.4 getroffenen Aussage, dass die ATRP von BA unter den verwendeten Bedingungen lebend ist, im Einklang. Auch die erhaltenen PDIs der Blockcopolymere um 1.3 weisen darauf hin, dass eine hohe Initiatornutzung vorlag. Dies war durch die gewählte Synthesesequenz unter Verwendung des Halogenaustausches von Brom zu Chlor auch zu erwarten. Interessanterweise besaßen fast alle so zugänglichen PBA-*b*-PDMAEMA eine vergleichbare Molmasse von ca. 22 000 g/mol (siehe Tabelle 12). Dies war auch unabhängig von der Molmasse des verwendeten PBA-Makroinitiators. Das erhaltene Blockcopolymer, das mit 39 200 g/mol eine stark abweichende Molmasse zu den anderen besitzt, weicht auch durch den hohen PDI von 1.42 von den bisherigen Ergebnissen ab. Diese Polymerisationsbedingungen wurden eigentlich ausgewählt, um einen kleinen PDMAEMA-Block (um 8 000 g/mol) an den PBA-Makroinitiator zu polymerisieren, jedoch wurde eine vergleichsweise hohe Molmasse erhalten. Dies unterstreicht noch einmal, dass die zu erhaltenen Molmassen mittels dieser ATRP von DMAEMA nicht vorhersagbar waren. Somit war es schwer, durch die Variation des DMAEMA Anteils zum Makroinitiatoranteil oder durch die Veränderung der Polymerisationszeit Blockcopolymere zu erhalten, die eine vorhersagbare Gesamtmolmasse besitzen.

Insgesamt kann gesagt werden, dass keine genaue Aussage über den lebenden Charakter der ATRP von DMAEMA getroffen werden kann, da nicht reproduzierbare Ergebnisse erhalten wurden. Dies allein spricht jedoch schon dafür, dass keine Kontrolle über die Polymerisation herrscht und daher die ATRP nicht lebend verlaufen kann.

Im Gegensatz dazu können durch Verwendung der richtigen Blocksequenz, das heißt der Reinitiiierung von PBA mit DMAEMA unter Halogenaustausch, Blockcopolymere erhalten werden, die einen relativ niedrigen PDI besitzen. Unter Verwendung dieser Bedingungen waren Blockcopolymere mit unterschiedlichen Blockverhältnissen zugänglich, die über die Molmasse des Makroinitiators PBA einzustellen war. Allerdings war die Variation der Gesamtmolmasse nur schwer möglich.

#### **ATRP von DMAEMA mit [DMAEMA]:[EBriB oder PBA]:[CuX]:[HMTETA] in 50 Vol.-% Aceton bei 50 °C**

Die wesentliche Änderung in der ATRP von DMAEMA bestand zunächst einmal in dem Wechsel vom unpolaren Lösungsmittel Toluol zum polaren Lösungsmittel Aceton. Dies sollte eine Erhöhung der Löslichkeit des Kupferkomplexes nach sich ziehen. Desweiteren wurde ein Bromid-System (bei den oben diskutierten Bedingungen wurde ein Chlorid-System verwendet) genutzt und direkt zu Beginn der Polymerisation Cu(II) hinzugegeben. Ein unter diesen Bedingungen synthetisierter Makroinitiator PDMAEMA war nicht durch BA reinitiiierbar, obwohl das Bromid-terminierte tertiäre Kettenende hoch reaktiv sein sollte. Jedoch konnte auch durch eine erneute Durchführung dieses Reinitiiierungsversuches unter Verlängerung der Polymerisationszeit keine Bildung eines PBA-Blockes beobachtet werden. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass selbst ein PBA-Makroinitiator, der über die ATRP erhalten wurde, die zuvor als lebend befunden wurde, mit diesen Bedingungen der ATRP von DMAEMA

nicht reinitiiert werden konnte. Derselbe Makroinitiator war jedoch durch PNIPAAm reinitiiierbar.<sup>[159]</sup> Diese Diskrepanz könnte auf den weniger reaktiven terminalen sekundären Kohlenstoff zurückgeführt werden, der aber mit der reaktiven Abgangsgruppe Brom deaktiviert ist. Jedoch liegt das Gleichgewicht der Reaktion weit auf der linken, also deaktivierten Seite, da durch die Zugabe von Cu(II) bereits zu Beginn der Reaktion eine hohe Konzentration an persistenten Radikalen vorliegt. Dieser Effekt war für die Reinitiiierung mit NIPAAm nicht gegeben.

Alle weiteren durchgeführten Versuche zielten nun darauf ab, PBA als Makroinitiator mit DMAEMA zu reinitiiieren, da diese Polymerisation als lebend angesehen wird (siehe 6.1.4) und sehr reproduzierbar ist. Somit wurden Bedingungen gesucht, mit denen man die Molmasse des zweiten Blockes PDMAEMA gezielt variieren konnte. Zunächst wurde auf Basis der oben getroffenen Überlegungen die Zugabe von Cu(II) zu Beginn der Polymerisation weggelassen und die anderen Bedingungen der ATRP gleich gelassen. Dies führte zwar zur Reinitiiierung des PBA-Makroinitiators, was die Theorie der zu weit nach links verschobenen Lage des Reaktionsgleichgewichtes bestätigte. Allerdings führten diese Bedingungen zu einem vollkommenen Verlust der Kontrolle über die Polymerisation, da ein PDI von 4.00 erhalten wurde. Deswegen wurde die Polymerisation wiederholt und anstatt Brom wurde dabei das weniger reaktive Chlor verwendet. Dadurch konnte die Kontrolle über die ATRP von DMAEMA erlangt werden (PDIs < 1.5) und auch die Variation der Molmasse war durch Verlängerung der Polymerisationszeit von DMAEMA zugänglich. Interessanterweise führte die Erhöhung der Monomerkonzentration auf 80 Vol.-% erneut wieder zu einem Verlust der Kontrolle, da PDIs > 4 erhalten wurden. Dies könnte vor allem auf die nun wieder schlechter werdende Löslichkeit des Katalysators zurückgeführt werden. Das Lösungsmittel Aceton scheint den Kupferkomplex sehr gut zu lösen, wohingegen das Monomer DMAEMA ein weniger gutes Lösungsmittel für ihn ist. Bis zu einer Monomerkonzentration von 66 Vol.-% ist die Löslichkeit des Komplexes jedoch hoch genug, um eine kontrollierte Polymerisation von DMAEMA zu ermöglichen. Unter diesen Bedingungen ist auch durch Variation der Polymerisationszeit eine Veränderung der Gesamtmolmasse des Polymers zugänglich. Es ist wichtig festzuhalten, dass die erhaltene Molmasse des zweiten Blockes immer noch nicht vorhersagbar ist. In zwei exakt gleich durchgeführten Versuchen wurde ein PBA-Makroinitiator von 8 500 g/mol für 65 min reinitiiert. Dabei wurde einmal ein Blockcopolymer mit einer Molmasse von 22 000 g/mol erhalten und das andere Mal mit 12 900 g/mol.

Das Fazit der durchgeführten Versuche ist, dass nochmals bestätigt werden konnte, dass die verwendeten Bedingungen der Polymerisation von BA eine kontrollierte und lebende ATRP zulassen. Mit dem Fokus auf PDMAEMA als zweiten Block wird durch gezielte Variation der empfindlichen Parameter der ATRP die Synthese eines PBA-*b*-PDMAEMA möglich. Dazu sollte die Löslichkeit des Kupferkomplexes durch Verwendung von Aceton als Lösungsmittel und Monomerkonzentrationen im Bereich von 50 Vol.-% bis 66 Vol.-% genügend hoch gehalten werden. Jedoch kann nicht gesagt werden, ob es sich bei den verwendeten Bedingungen um eine lebende Polymerisation handelt. Die Tatsache, dass eine Vorhersage der zu erhaltenen Molmassen des PDMAEMA-Blockes nicht möglich war, spricht eigentlich gegen das Vorliegen eines vollkommen lebenden Mechanismus’.

Am Beispiel des hochreaktiven Monomers DMAEMA zeigt sich, dass Vorhersagen bezüglich der Parameter der ATRP sehr schwer möglich sind und diese eher empirisch gefunden werden müssen.

## 6.2 Charakterisierung der Polymere in Lösung

### 6.2.1 Eigenschaften in Lösung und Schaltbarkeit der NIPAAm-haltigen Polymeren

Um die Eigenschaften der Block- und Pfropfcopolymere mit PNIPAAm-Blöcken in Lösung zu charakterisieren, wurde die CWC von #4 PBA-*b*-PNIPAAm und #8 PBMA-*g*-PNIPAAm aus einer 1 Gew.-%igen Lösung in EtOH bestimmt. Obwohl das Blockcopolymer #4 mit 57 % einen höheren hydrophilen PNIPAAm-Anteil hat als das Pfropfcopolymer mit 31 %, besitzt letzteres eine höhere CWC. Dies bedeutet, dass entweder die Architektur oder die Gesamtmolmasse ein weiterer Faktor ist, der für die Löslichkeit eine große Rolle spielt. Betrachtet man die Hansen-Löslichkeitsparameter der einzelnen Komponenten in Abbildung 129, so erkennt man, dass EtOH nur für PNIPAAm ein Lösungsmittel ist und nicht für PB(M)A. Im Gegensatz dazu besitzt DMAc ungefähr die gleichen Lösungseigenschaften für beide Blöcke. Dies bestätigt die erhöhte CWC des Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm aus einer DMAc-Lösung im Vergleich zu einer EtOH-Lösung.

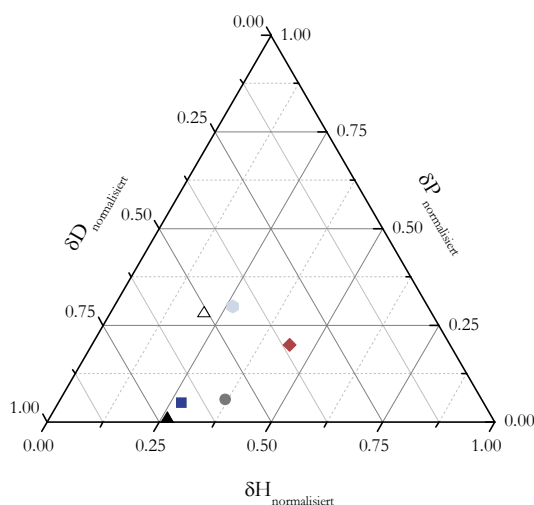


Abbildung 129. Hansen-Löslichkeitsparameter zur Abschätzung der Eigenschaften in Lösung von PBA-*b*-PNIPAAm und PBMA-*g*-PNIPAAm: ■ PBA<sup>[115]</sup>; ● PNIPAAm<sup>[116]</sup>; ▲ PSf<sup>[118]</sup>; △ PES<sup>[160]</sup>; ● DMAc<sup>[118]</sup>; ◆ EtOH<sup>[118]</sup>; die Werte für den Energiebeitrag von Wasserstoffbrücken ( $\delta H_{\text{normalisiert}}$ ), von polaren Anteilen ( $\delta P_{\text{normalisiert}}$ ) und dispersiven Anteilen ( $\delta D_{\text{normalisiert}}$ ) sind normalisiert.

Mit Hinsicht auf den Adsorptions/Entrapment-Prozess wurde daher eine 25 Vol.-% wässrige DMAc-Lösung gewählt, da erwartet wird, dass mit DMAc als organischem Lösungsmittel die PBA-Knäule im Kern von Mizellen insgesamt stärker aufgeweitet vorliegen.<sup>[161]</sup> Dies sollte bewirken, dass die Austauschrate der Mizelle mit Unimeren größer und schneller ist.<sup>[162, 163]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption von Unimeren an Oberflächen insgesamt kontrolliert verläuft und zu homogen funktionalisierten Schichten führt.<sup>[55]</sup> Gleichzeitig sollte eine 25 Vol.-% DMAc-Lösung das Funktionalisierungspolymer lösen, jedoch den zu funktionalisierenden PSf-Film nur anquellen können.

Hier ist zu sagen, dass nach den Hansen-Löslichkeitsparametern abgeschätzt werden konnte, dass PES-Filme sich sehr wahrscheinlich in der Funktionalisierungslösung auflösen werden (für den Vergleich der Parameter von DMAc und PES siehe Abbildung 129). Dies konnte jedoch im Laufe der Experimente nicht bestätigt werden. Dies zeigt, dass die Löslichkeitsparameter immer nur Anhaltspunkte über das tatsächliche Verhalten liefern können.

Im Anschluss wurde die Löslichkeit unterschiedlicher NIPAAm-haltiger Polymere in 25 Vol.-% DMAc untersucht. Dabei war festzustellen, dass vor allem der PB(M)A-Anteil einen großen Einfluss darauf hat, ob sich das Polymer löst. Das Blockcopolymer #3 PBA-*b*-PNIPAAm mit nur 29 % PNIPAAm war in solch einer Lösung nicht löslich. Hingegen waren die Blockcopolymere #4 und #6 mit jeweils ~ 55 % PNIPAAm löslich. Desweiteren war keines der Pfropfcopolymere löslich. Dies bedeutet, dass es, wie bereits oben gesagt, auch einen zusätzlichen Beitrag der Polymerarchitektur auf die Löslichkeit gibt. Das Pfropfcopolymer #7 PBMA-*g*-PNIPAAm konnte trotz 59 % PNIPAAm nicht in Lösung gebracht werden.

Die beiden unter diesen Bedingungen löslichen Blockcopolymere #4 und #6 wiesen in 25 % DMAc CMCs um 0.1 g/L Polymer auf. Dies bedeutet, dass durch die Zugabe von DMAc die Löslichkeit der Polymere erhöht werden konnte, da #4 PBA-*b*-PNIPAAm in reinem Wasser eine CMC von unter 0.001 g/L besitzt.

Um zusätzlich noch die Schaltbarkeit der NIPAAm-haltigen Polymere zu bestimmen, wurde versucht, aus Polymerlösungen in DMAc durch Dialyse Lösungen in reinem Wasser zu erhalten. Dies war jedoch nur erfolgreich für die Blockcopolymere #4 und #6. Alle anderen Polymere waren so schlecht löslich, dass mittels DLS keine Signale erhalten werden konnten. Dies spiegelt noch einmal die relativ schlechte Löslichkeit der Polymere in Wasser wider. Für die Polymere #4 und #6 PBA-*b*-PNIPAAm konnten jedoch Schalttemperaturen von 32 °C bestimmt werden. Diese entsprechen dem Wert für reines PNIPAAm, wodurch gezeigt werden kann, dass der PBA-Block zwar Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten des gesamten Polymers besitzt, jedoch nicht die Funktionalität des PNIPAAm-Blockes verändert. Sein Einfluss auf die Löslichkeit kann aber auch während der Bestimmung der LCST gesehen werden, da das Polymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm mit einer Gesamtmolmasse von 37 500 g/mol nachdem es einmal geschaltet wurde, nicht wieder erneut in Lösung geht. Dies bedeutet, dass für dieses Polymer die Schaltung irreversibel ist. Im Gegensatz dazu kann ein kleinerer PBA-Block im Polymer #6 PBA-*b*-PNIPAAm mit dem gleichen Blockverhältnis wie in #4 aber einer Molmasse von 25 000 g/mol nicht die Löslichkeit des PNIPAAm-Blockes kompensieren. Dieses Blockcopolymer ist in der Lage, auch nachdem es einmal geschaltet und dadurch ausgefällt wurde, erneut in Lösung zu gehen.

Insgesamt kann aus den Löslichkeitseigenschaften der unterschiedlichen Polymere abgeleitet werden, dass es zum einen möglich ist, die unterschiedlichen Blöcke gezielt zu nutzen. Zum anderen muss das Polymer jedoch immer auf Grund eines empfindlichen Gleichgewichts zwischen Blockverhältnissen, Molmassen und Polymerarchitektur als Gesamtes betrachtet werden, um seine Eigenschaften gezielt nutzen zu können.



## 6.2.2 Aggregationsverhalten der DMAEMAq-haltigen Polymere in 25 % DMAc und der Einfluss der Salzzugabe

In einer Lösung von 25 Vol.-% wässrigem DMAc sind die kooperativen Wechselwirkungen der DMAEMAq-haltigen Polymere untereinander sehr gering, was an den relativ hohen CMCs gesehen werden kann, die alle größer als 1 g/L sind. Hier besitzt im Gegensatz zu den bisher betrachteten NIPAAm-haltigen Polymeren der funktionale Block den größten Einfluss auf die Löslichkeit. Die hohe positive Ladungsdichte sollte zu starken Wechselwirkungen mit Wasser führen, welche die Unlöslichkeit des PBA-Blockes in diesem Lösungsmittel kompensieren.

Ein Hauptvorteil der Adsorption/Entrapment-Methode ist, dass bereits niedrige Konzentration an Funktionalisierungsagenz zu einer vollständigen Funktionalisierung der gewünschten Oberfläche führen können. Daher wurde durch Zugabe von NaCl zu der Funktionalisierungslösung versucht, die CMCs zu erniedrigen. Hierbei kann gesehen werden, dass die Polymere in Abhängigkeit von ihrer Molmasse eine unterschiedliche Löslichkeit besitzen. Die hochmolekularen PBA-*b*-PDMAEMAq mit Molmassen um 50 000 g/mol besitzen einen höheren Anteil des kationischen Blockes PDMAEMAq, was zu einer höheren Ladungsdichte führt. Hohe Salzkonzentrationen führen daher zu einer so starken Abschirmung der Ladung, dass das Polymer ausfällt. Daher sind die hochmolekularen PBA-*b*-PDMAEMAq Polymere nur in einer Lösung aus 25 % DMAc mit 0.025 mol/L NaCl löslich, wohingegen die Blockcopolymere mit einer Molmasse um 30 000 g/mol auch noch in 25 % DMAc mit 0.5 mol/L NaCl löslich sind.

Die Zugabe des Salzes zu den Lösungen der kleineren Blockcopolymere #12, #13 und #14 führt, wie erwartet, zur Absenkung der CMCs auf einen Wert unterhalb von 1 g/L (siehe Tabelle 18). Dabei besitzen die Polymere mit 100 % Quarternierung #12 PBA-*b*-PmDMAEMA und #14 PBA-*b*-PqDMAEMA die gleiche CMC von 0.8 g/L. Zusätzlich können über DLS bei einer Konzentration von 1 g/L einheitliche Aggregate nachgewiesen werden. Somit kann auch mit dieser Methode nachgewiesen werden, dass es eine CMC unterhalb von 1 g/L gibt und dass es sich bei den Aggregaten um Mizellen handeln sollte. Interessanterweise sind die Mizellen des oktylierten und methylierten Blockcopolymers #14 PBA-*b*-PqDMAEMA mit einem Durchmesser von 38 nm wesentlich kleiner als die des gleichen Polymers, das nur mit Methylgruppen quarterniert ist (#12 PBA-*b*-PmDMAEMA). Hier besitzen die Mizellen einen Durchmesser von 68 nm. Diese Tatsache könnte auf den Einfluss der längeren hydrophoben Alkylketten in Polymer #14 zurückgeführt werden. Wenn die elektrostatische Abstoßung zwischen den einzelnen kationischen Gruppen durch die Zugabe von Salz abgeschirmt wird, können diese Oktylketten miteinander interagieren. Es können sich Substrukturen in der entsprechenden Mizelle bilden, die wiederum zu kompakteren Mizellstrukturen führen (siehe Abbildung 130). Betrachtet man weiterhin auch noch das rein oktylierte kleine Blockcopolymer #13 PBA-*b*-PoDMAEMA erscheint es zunächst widersprüchlich, dass man mit der Pyren-Methode eine CMC von 0.3 g/L nachweisen konnte, jedoch über DLS keine einheitlichen Aggregate nachweisbar waren. Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen attraktiven hydrophoben Wechselwirkungen der Oktylketten unter Salzzugabe könnte es aber zu einem weiteren Effekt kommen. Zusätzlich zu den für das oktylierte und methylierte Blockcopolymer beobachteten intramizellaren Substrukturen kann es für dieses Polymer auch zu

intermolekularen Wechselwirkungen kommen. Dies bedeutet, dass durch die geringere Ladungsdichte des #13 PBA-*b*-PoDMAEMA im Vergleich zu #14 PBA-*b*-PqDMAEMA eine Annäherung der Mizellen aneinander möglich ist. Dadurch können die Mizellen in einer zufälligen Art miteinander aggregieren und dies würde das Fehlen von einheitlich großen Aggregaten erklären.

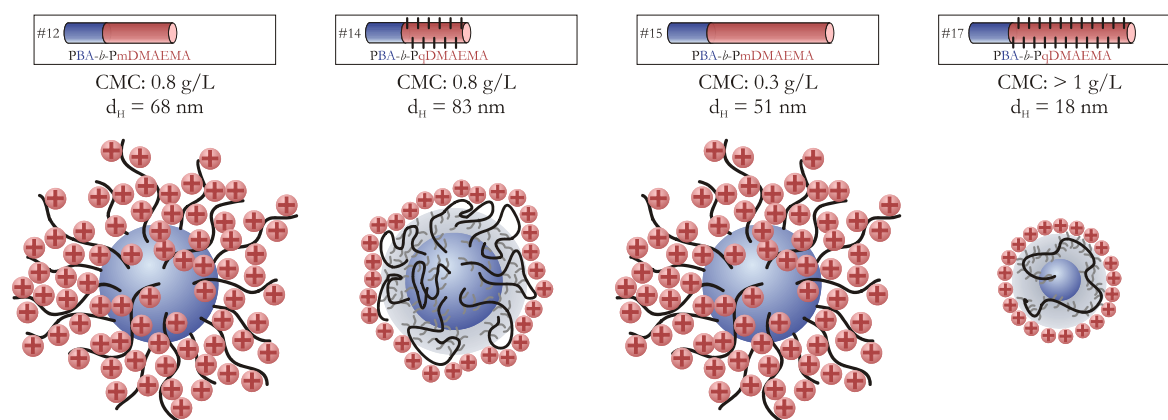


Abbildung 130. Schematische Darstellung der unterschiedlichen Mizellstrukturen von PBA-*b*-PDMAEMAq in 25 % DMAc mit 0.5 M NaCl für #12 und #14 oder mit 0.025 M NaCl für #15 und #17 in Abhängigkeit von der Molmasse und der Quarternierungsart ( $d_H$  bestimmt über DLS bei 1 g/L Polymerkonzentration).

Betrachtet man analog die hochmolekularen PBA-*b*-PDMAEMAq Blockcopolymere, so sieht man, dass für das methylierte #15 PBA-*b*-PmDMAEMA das gleiche Verhalten gefunden wird wie für das vergleichbare kleinere Blockcopolymer #12. Durch die Salzzugabe kann eine CMC unterhalb von 1 g/L nachgewiesen werden und ebenso bilden sich Mizellen, die mit 51 nm eine vergleichbare Größe zu denen des kleineren Blockcopolymers #12 haben. Im Gegensatz dazu bildet das oktylierte Polymer #16 PBA-*b*-PoDMAEMA bereits ohne Salzzugabe Aggregate aus, die laut DLS einheitlich sind. Durch Salzzugabe werden diese beibehalten, vergrößern sich jedoch etwas. Jedoch kann keine CMC über die Fluoreszenzspektren von Pyren nachgewiesen werden. Auch hier könnten wieder die Wechselwirkungen der Oktylketten dazu führen, dass einzelne Makomoleküle untereinander Subdomänen ausbilden können. In diesem Fall muss es sich jedoch um andere Strukturen als Mizellen handeln, die entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht liegen. Es wurden jedoch keine Untersuchungen durchgeführt, um diese weiter zu charakterisieren. Wenn zusätzlich die verbleibenden tertiären Stickstoffatome des Polymers #16 mit Methylgruppen quarterniert werden (#17 PBA-*b*-PqDMAEMA), wird eine Verschiebung der Balance der hydrophilen und hydrophoben Gruppen sichtbar. Die großen Aggregate des rein oktylierten Polymers schrumpfen auf ebenfalls einheitlich große Strukturen von 18 nm (siehe Abbildung 130). Auch für dieses Polymer #17 konnte keine CMC nachgewiesen werden. Daher sollte es sich in diesem Fall ebenfalls nicht um Mizellen sondern um Strukturen mit einer sehr geringen Anzahl an Polymerketten pro Aggregat handeln. Dieser Effekt könnte ähnlich wie bei den kleinen Blockcopolymeren zu erklären sein. Die höhere Ladungsdichte des oktylierten und methylierten #17 PBA-*b*-PqDMAEMA im Vergleich zu #16, das nur oktyliert ist, führt dazu, dass die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten geschwächt werden und insgesamt intramolekulare Wechselwirkungen innerhalb einer Kette bevorzugt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine komplizierte Balance zwischen Ladung, hydrophilen und hydrophoben Wechselwirkungen vorliegt. Dieses wird stark durch die Molmasse

beziehungsweise das Blockverhältnis der einzelnen Polymere beeinflusst. Den größten Einfluss auf dieses Gleichgewicht besitzt die Art der Quarternierung, da hier zusätzlich intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen ausgebildet werden können.

## 6.3 Beschichtungsverfahren

### 6.3.1 Funktionalisierung über den Adsorptions/Entrapment-Prozess

#### 6.3.1.1 Schaltbare Beschichtungen

##### 6.3.1.1.1 Funktionalisierung von PSf-Filmen

Die Adsorption von Polymeren an Oberflächen verändert deren Kontaktwinkel.<sup>[164]</sup> Somit konnte die Methode des „sessile drop“ Kontaktwinkels sehr gut genutzt werden, um das Vorhandensein des hydrophilen PNIPAAm-Blockes des amphiphilen PBA-*b*-PNIPAAm auf der hydrophoben PSf-Oberfläche nachzuweisen. Jedoch waren für alle funktionalisierten PSf-Filme die niedrigsten Kontaktwinkel immer noch um 60°, was dafür spricht, dass keine vollständige Bedeckung der moderat hydrophoben Oberfläche stattgefunden hat. Dies ist allerdings mit dem verwendeten „grafting to“ Ansatz auch nicht zu erwarten. Auch an den Werten der Kontaktwinkelhysteresen erkennt man, dass gerade niedrige Polymerkonzentrationen in der Funktionalisierungslösung zu einer sehr inhomogenen Bedeckung und somit hohen Hysteresewerten führen. Ebenso können erhöhte Hysteresewerte auch bei hohen Polymerkonzentrationen von 1 g/L gemessen werden. Dies könnte darauf deuten, dass die Oberfläche durch das Vorhandensein von Aggregaten wie Mizellen auf der Oberfläche inhomogener geworden ist. Hier sollte keine Adsorption, sondern eine Ablagerung bedingt durch die hohe Polymerkonzentration vorliegen.

Desweiteren konnte beobachtet werden, dass das Einlegen der PSf-Filme in 25 % DMAc die Rauheit der gespincoateten Filme erniedrigt. Betrug die Kontaktwinkelhysterese nach dem Spincoaten  $5.0^\circ \pm 1.9^\circ$ , so erhöhte sich dieser Wert nach 18 h in einer 25 Vol.-% wässrigen DMAc-Lösung auf  $12.4^\circ \pm 1.1^\circ$ . Dies könnte auf die Quellung des PSfs unter diesen Bedingungen zurückgeführt werden, die nicht vollkommen reversibel ist. Dem Polymer wird in der oben genannten Lösung Zeit gegeben, sich in die thermodynamisch günstigste Konformation umzulagern. Allerdings hat die Lagerung dieser so behandelten Filme in reinem Wasser eine weitere drastische Erhöhung der Kontaktwinkelhysterese auf  $24.9^\circ \pm 1.5^\circ$  zur Folge. Dafür könnte wiederum eine Reorientierung des Polymers verantwortlich gemacht werden.

Insgesamt spiegelt jedoch die „captive bubble“ Kontaktwinkelmessmethode eher die Oberflächeneigenschaften in der wirklichen Anwendung wider als die bisher betrachtete „sessile drop“ Methode. Bei der „captive bubble“ Methode liegen die PNIPAAm-Ketten gequollen vor und nur unter diesen Bedingungen können sie schaltbar sein. Daher ist eine nähere Betrachtung der mit dieser Methode erhaltenen Ergebnisse sinnvoll. Die beiden Blockcopolymere #4 und #6 PBA-*b*-PNIPAAm besitzen als Funktionalisierungsagenz vergleichbare Eigenschaften und Adsorptionstendenzen. Mit ihnen

funktionalisierte Oberflächen weisen ab einer Konzentration von 0.01 g/L auch nach Erhöhung der Polymerkonzentration immer den gleichen Kontaktwinkel auf. Dabei ist diese Tendenz für das kleinere Blockcopolymer #6 jedoch insgesamt zu niedrigeren Kontaktwinkeln hin verschoben. Im Gegensatz dazu verhält sich das Homopolymer #1 PNIPAAm vollkommen anders. Mit erhöhter Polymerkonzentration tritt auch ein erniedrigter Kontaktwinkel der funktionalisierten Oberfläche auf. Dabei sind die Absolutwerte der Kontaktwinkel aber immer höher oder gleich zu denen, die mit dem Blockcopolymer #6 erhalten werden.

Die CMCs der beiden Blockcopolymeren liegen beide um einen Wert von 0.1 g/L. Dies bedeutet, dass unterhalb der CMC (0.01 g/L) eine kontrollierte Adsorption durch Unimere auftritt. Es kann beobachtet werden, dass die Hysteresen (und auch „captive bubble“ Kontaktwinkel) für Filme, die mit einer Konzentration von 0.1 g/L funktionalisiert wurden, denen mit 0.01 g/L exakt gleichen. Oberhalb der CMC (1 g/L) kommt es jedoch zu einem Anstieg der Hysteresen (siehe oben). Daher kann geschlossen werden, dass die Funktionalisierung mit den Blockcopolymeren am kontrolliertesten ist, wenn eine Konzentration des Polymers knapp unterhalb der CMC vorliegt und somit die Unimeradsorption die Funktionalisierung dominiert. Im weiteren Verlauf werden daher die Eigenschaften der funktionalisierten PSf-Schichten mit einer Polymerkonzentration von 0.1 g/L in der Funktionalisierungslösung diskutiert.

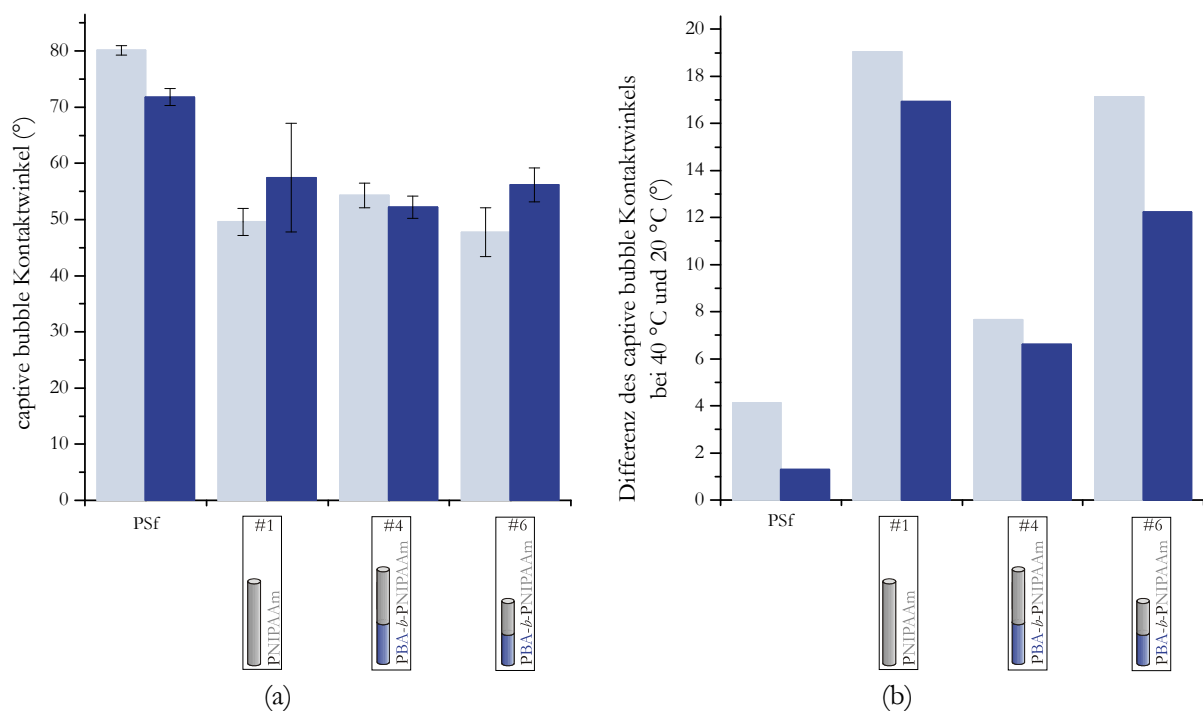


Abbildung 131. Kontaktwinkel („captive bubble“) von mit PBA-*b*-PNIPAAm über die Methode des Adsorption/Entrapments funktionalisierten PSf-Filmen mit 0.1 g/L Polymer in der Funktionalisierungslösung (a) Stabilitätsbestimmung durch den Kontaktwinkel bei 20 °C und (b) Grad der Schaltbarkeit als Differenz des Kontaktwinkels bei 40 °C und 20 °C: ■ direkt nach der Funktionalisierung; ■ nach 4 Tagen in Wasser.

Wie bereits oben beschrieben und auch aus Abbildung 131 (a) zu erkennen ist, ist der „captive bubble“ Kontaktwinkel des mit #6 PBA-*b*-PNIPAAm funktionalisierten PSf-Filmes niedriger als der der entsprechenden Schicht mit #4 PBA-*b*-PNIPAAm. Dies könnte bedeuten, dass mehr PNIPAAm auf der Oberfläche vorhanden ist, das effektiver die Benetzungseigenschaften der darunter liegenden PSf-Schicht abschirmen kann. Diese Beobachtung steht jedoch im Gegensatz zur Literatur, in der bei gleicher

Zusammensetzung eine erhöhte Adsorptionstendenz mit größerer Gesamtmolmasse beschrieben wird.<sup>[163]</sup> Auch der Kontaktwinkel des mit dem Homopolymer #1 PNIPAAm funktionalisierten Filmes ist niedriger.

In den vorliegenden Ergebnissen ist klar zu erkennen, dass nur die mit Blockcopolymer #6 funktionalisierte Schicht nach Lagerung für vier Tage in Wasser ihren Kontaktwinkel beibehält. Die Schichten des Homopolymers #1 und des kleineren Blockcopolymers #6 hingegen haben nach dem Stabilitätstest einen hydrophoberen Kontaktwinkel. Daraus lässt sich eindeutig ableiten, dass zum einen ein Ankerblock nötig ist, um eine feste Verankerung in der oberen PSf-Schicht zu erreichen. Zum anderen muss dieser Ankerblock aber auch entsprechend lang sein (7 500 g/mol), um eine wirklich stabile Verankerung zu erzielen. Diese Beobachtung der höheren Stabilität mit erhöhter Ankerblocklänge ist konform mit der Literatur.<sup>[163]</sup> Ebenso können diese Schlussfolgerungen durch die Hysteresenwerte der mit dem Homopolymer #1 und dem Blockcopolymer #6 funktionalisierten Schichten nach der Lagerung in Wasser bestätigt werden, da hier die gleichen Werte erhalten werden wie für das reine PSf.

In Abbildung 131 (b) ist zusätzlich der Grad der Schaltbarkeit für die entsprechend funktionalisierten PSf-Filme gezeigt. Insgesamt ist kein Vergleich der erhaltenen Kontaktwinkel und somit auch des Grades an Schaltbarkeit mit der Literatur möglich, da bereits hier, in Abhängigkeit von der Präparationsmethode der Schichten und der Messmethode der Kontaktwinkel, unterschiedliche Ergebnisse für PNIPAAm erhalten werden.<sup>[165]</sup> Der Vergleich der einzelnen Schichten untereinander in dieser Arbeit ist zulässig, da jeweils die gleiche Präparations- und Messmethode verwendet wird.

Der Grad der Schaltbarkeit direkt nach der Funktionalisierung ist für das Homopolymer #1 PNIPAAm am höchsten. Dabei ist zu beachten, dass dieses Polymer die längste PNIPAAm-Kette besitzt und die Molmasse des PNIPAAms einen Einfluss auf die Lage der LCST ausübt.<sup>[166]</sup> Daher könnte sie auch den Grad der Schaltbarkeit von an Oberflächen gebundenen PNIPAAm beeinflussen. Dies bezüglich ist hervorzuheben, dass das Blockcopolymer #6 PBA-*b*-PNIPAAm mit einer wesentlich kürzeren Kette als das Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm ebenfalls einen höheren Grad an Schaltbarkeit besitzt. Da die Oberflächen mit Blockcopolymer #6 aber auch hydrophiler sind, was auf die Dichte der Ketten zurückgeführt wird, könnte diese ebenfalls für ein ausgeprägteres Schaltverhalten verantwortlich sein. Dies wird dadurch nahegelegt, dass nach Lagerung der Schichten in Wasser eine Abnahme des Grades der Schaltbarkeit beobachtet wird, was mit einer Abnahme der Funktionalisierungsdichte für dieses Polymer einhergeht.

Insgesamt kann aber auch über den Grad der Schaltbarkeit die oben getroffenen Aussage bestätigt werden, dass nur mit Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm eine stabile Funktionalisierung erzielt werden konnte. Bei den anderen beiden Funktionalisierungsagenzen verändert sich der Grad der Schaltbarkeit nach vier Tagen Lagerung der Schichten in Wasser deutlich. Jedoch liegt trotz der herausgewaschenen Makromoleküle immer noch ein gewisser Grad an Funktionalisierung vor, da weder der reine Kontaktwinkel von PSf gemessen werden kann (siehe Abbildung 131 (a)) noch die Fähigkeit der Schaltbarkeit vollkommen verloren geht (siehe Abbildung 131 (b)).

Es ist wichtig zu betonen, dass durch die Immobilisierung des Blockcopolymers #4 PBA-*b*-PNIPAAm eine reversible Schaltung der Oberflächeneigenschaften zugänglich ist. Eine Lösung dieses Polymers zeigte nur irreversible Schaltbarkeit (siehe 6.2.1), da der Einfluss des PBA-Blockes auf die gesamte Löslichkeit zu groß ist. Die hier beobachtete Reversibilität legt jedoch nahe, dass die PNIPAAm-Blöcke trotzdem reversibel schaltbar sind. Dies konnte mit der Methode der DLS nicht nachgewiesen werden, da dafür das gesamte Polymer in Lösung gehen muss. Im Gegensatz dazu findet durch die Adsorption der Polymere an die PSf-Oberfläche eine Trennung der einzelnen Ketten statt. Dieser Effekt führt dazu, dass die PBA-Blöcke nicht mehr miteinander wechselwirken und somit die Immobilisierung zu einer Entkopplung der Schaltbarkeit vom Ausfällen führt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Funktionalisierung von PSf-Filmen über den Adsorptions/Entrapment-Prozess erfolgreich war. Das verwendete Lösungsmittelgemisch führte dazu, dass ein PBA Ankerblock mit einer Molmasse von 7 500 g/mol eine stabile Funktionalität bewirkte. Kleinere Molmassen an PBA reichen nicht aus, um eine vollständige Stabilität der Funktionalisierung zu garantieren.

#### 6.3.1.1.2 Funktionalisierung von PES-Filmen

Bei der Funktionalisierung von PSf-Filmen durch den Adsorptions/Entrapment-Prozess wurde #4 PBA-*b*-PNIPAAm als optimales Additiv identifiziert, das eine stabile Funktionalisierung ermöglichte. Daher wurde dieses Blockcopolymer im Vergleich zum Homopolymer #1 PNIPAAm auch für die Funktionalisierung von PES-Filmen verwendet. Nach den in Abbildung 129 dargestellten Hansen-Löslichkeitsparametern sollte PES jedoch in DMAc wesentlich besser löslich sein als PSf. Es wurde dennoch keine vollständige Auflösung der Schichten beobachtet. Aber durch die Messung der Hysterese von PES direkt nach dem Spincoating und nach 18 h in 25 Vol.-% DMAc (ohne Additive) konnte gesehen werden, dass es zu einem drastischen Anstieg in den Kontaktwinkelhysteresen von  $11.1^\circ \pm 0.8^\circ$  auf  $24.1^\circ \pm 3.6^\circ$  kommt. Dies legt nahe, dass es durch die starke Quellung des oberen PES-Filmes zu einer Umordnung der Polymerketten kommt.

Die gemessenen Kontaktwinkelhysteresen der mit dem Blockcopolymer #4 funktionalisierten Schichten weisen für eine Polymerkonzentration von 0.1 g/L in der Funktionalisierungslösung den niedrigsten Wert auf. Daher werden im Folgenden nur noch Filme, die mit dieser Konzentration funktionalisiert wurden, betrachtet. Dabei war für die mit dem Homopolymer #1 funktionalisierten Schichten keine Unterscheidung der Hysteresen im Vergleich zu reinem PES möglich.

Die „captive bubble“ Kontaktwinkel direkt nach der Funktionalisierung sind vergleichbar für das Homopolymer #1 und das Blockcopolymer #4 (siehe Abbildung 132). Es kann eine Absenkung des Kontaktwinkels im Vergleich zu reinem PES beobachtet werden, die auf die Anwesenheit von hydrophilen PNIPAAm zurückgeführt werden kann. Nach der Lagerung dieser Schichten für vier Tage in Wasser ändert sich sowohl der Kontaktwinkel der mit dem Blockcopolymer #4 funktionalisierten Schicht als auch der des mit dem Homopolymer #1 nicht. Dies bedeutet, dass beide Schichten eine stabile

Funktionalisierung aufweisen. Also ist bei der Funktionalisierung von PES kein Ankerblock nötig, um eine feste Einbettung des Funktionalisierungsgenazes zu erzielen (siehe 6.3.1.1.3).

Ebenso ist der Grad der Schaltbarkeit als Differenz der Kontaktwinkel bei 40 °C und bei 20 °C direkt nach der Funktionalisierung vergleichbar für beide Filme unabhängig von der verwendeten Polymerarchitektur (siehe Abbildung 132). Dies korreliert mit den oben getroffenen Aussagen. Die Schaltbarkeit ist für das Homopolymer #1 auch nach der Lagerung für vier Tage in Wasser stabil. Der Wert für das Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm nimmt im Gegensatz dazu innerhalb dieser Zeit ab. Dies bedeutet, dass das Homopolymer eine stabile Funktionalisierung aufweist, wohingegen das Blockcopolymer, nach den Ergebnissen der „captive bubble“ Methode, teilweise ausgewaschen wird. Dies kann durch die Ergebnisse der „sessile drop“ Methode jedoch nicht bestätigt werden.

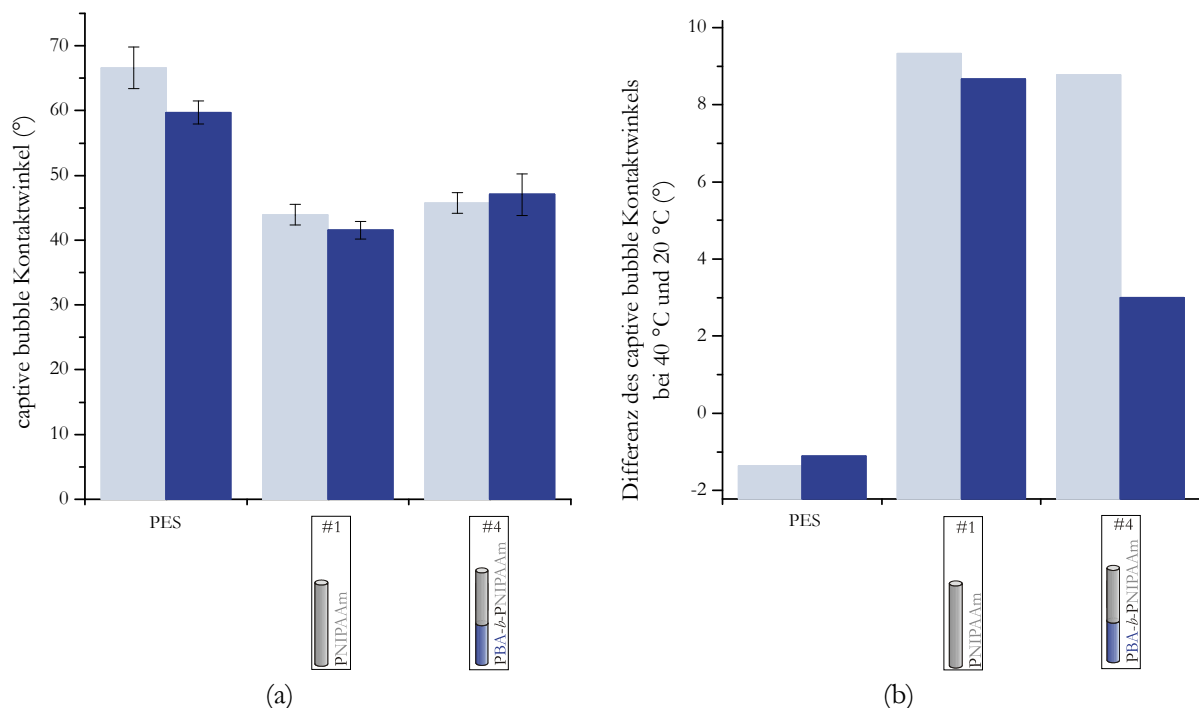


Abbildung 132. Kontaktwinkel („captive bubble“) von mit PBA-*b*-PNIPAAm über die Methode des Adsorption/Entrapments funktionalisierten PES-Filmen mit 0.1 g/L Polymer in der Funktionalisierungslösung (a) Stabilitätsbestimmung durch den Kontaktwinkel bei 20 °C und (b) Grad der Schaltbarkeit als Differenz des Kontaktwinkels bei 40 °C und 20 °C: ■ direkt nach der Funktionalisierung; ■ nach 4 Tagen in Wasser.

Insgesamt können diese Beobachtungen darauf zurück geführt werden, dass Makromoleküle im Allgemeinen an Oberflächen adsorbieren. Dieses muss nicht, wie vorher für PS-Filme gesagt, durch die hydrophoben Wechselwirkungen des Ankerblockes mit der Oberfläche bedingt sein. Die unspezifische Adsorption ist entropisch bedingt, da viele kleine Lösungsmittelmoleküle an der Oberfläche gegen wenige lange Polymerketten ausgetauscht werden. Durch den hier angewendeten Adsorptions/Entrapment-Prozess kann es zusätzlich zu einer Einbettung in das stark gequollene PES-Netzwerk kommen, wenn die Molmasse des Polymers hoch genug ist. Dazu werden keine zusätzlichen Wechselwirkungen des Funktionalisierungsgenazes mit dem Netzwerk benötigt. Desweiteren handelt es sich in diesem Fall um einen „grafting to“ Ansatz, wodurch die Funktionalisierungsdichte begrenzt ist. Daher kann aber mit dem Homopolymer #1 pro immobilisiertem Molekül mehr PNIPAAm auf der Oberfläche verankert werden als mit dem Blockcopolymer #4, da in #1 PNIPAAm der PNIPAAm-Anteil größer ist als im

Blockcopolymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm. Insgesamt sind somit die Auswirkungen beispielsweise auf die Benetzbarkeit der funktionalisierten Oberfläche für das Polymer mit der höheren Molmasse an PNIPAAm größer.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ergebnisse der Funktionalisierung mittels Adsorption/Entrapment-Methode für PSf-Filme nicht auf die Funktionalisierung von PES-Filmen übertragbar ist. Eine stärkere Hydrophilie des Substratpolymers und eine stärkere Tendenz zur Quellung in dem verwendeten Lösungsmittel bewirken, dass der Anteil an PNIPAAm des Funktionalisierungsagenses der bestimmende Faktor ist. Dadruch kann bereits ein Homopolymer aus PNIPAAm vollständig stabil an der PES-Oberfläche immobilisiert werden und es wird kein PBA-Ankerblock benötigt.

### 6.3.1.1.3 Vergleich der Funktionalisierungen von PSf- und PES-Filmen

Es konnten entscheidende Unterschiede bei der Funktionalisierung von PSf- und PES-Filmen über den Adsorptions/Entrapment-Prozess identifiziert werden. Dabei waren die Selektivität der Adsorption der einzelnen Blöcke eines PBA-*b*-PNIPAAm Blockcopolymers und die Quellung des Substratpolymers von ausschlaggebender Bedeutung. Zunächst konnten durch den Vergleich der Adsorptionsisothermen des Blockcopolymers und des Homopolymers an PSf (siehe Abbildung 63) und an PES (siehe Abbildung 66) keine Unterschiede identifiziert werden. Jedoch konnte für PES-Filme bereits mit dem Homopolymer #1 eine stabile Funktionalisierung erhalten werden, wohingegen für eine vollständige Stabilität der Funktionalisierung von PSf-Filmen ein PBA-Block von mindestens 7 500 g/mol benötigt wurde. Dies kann vor allem auf die unterschiedlich starke Quellung der Substratpolymere in 25 Vol.-% DMAc zurückgeführt werden. Anhand der Strukturformeln in Abbildung 133 können die chemischen Unterschiede von PSf und PES erkannt werden, die dazu führen, dass sich andere thermodynamische Gleichgewichtszustände durch die Inkubation in 25 Vol.-% DMAc einstellen. PSf besitzt zusätzliche Methylgruppen in der Wiederholungseinheit, was die Hydrophobizität dieses Polymers erhöht.

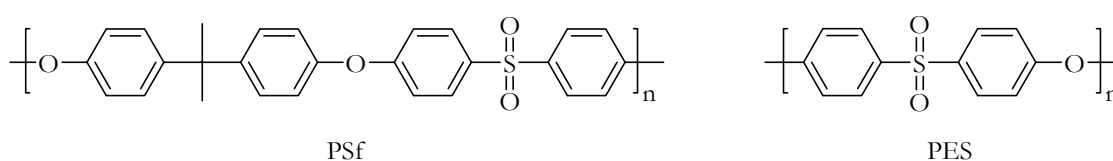


Abbildung 133. Strukturformeln von PSf und PES.

Diese kann auch durch den Vergleich der Ausgangskontaktwinkel von PSf mit  $73.7^\circ \pm 0.9^\circ$  und PES mit  $59.5^\circ \pm 0.8^\circ$  erkannt werden. Wie bereits in 6.3.1.1.2 erklärt, gibt es eine entropische Triebkraft, die dazu führt, dass Makromoleküle an Oberflächen adsorbieren. Betrachtet man den Adsorptions/Entrapment-Prozess von PES, so quillt dieses in 25 % DMAc so stark auf, dass das Homopolymer #1 PNIPAAm mit einer Molmasse von 32 900 g/mol so tief in das Netzwerk eindringen kann, dass es durch die anschließende Entquellung des Substrates fest verankert wird. Dies ist für das unter diesen Bedingungen weniger stark quellende PSf nicht der Fall. Mit dem Homopolymer #1 kann keine vollständig stabile Funktionalisierung erhalten werden. Betrachtet man aber die Verwendung des



Blockcopolymers #4 PBA-*b*-PNIPAAm als Funktionalisierungsagenz, so können hier die zusätzlich auftretenden hydrophoben Wechselwirkungen des PBA-Blockes mit dem hydrophoben PSf-Film (Ausgangskontaktwinkel:  $73.7^\circ \pm 0.9^\circ$ ) dazu führen, dass diese Polymere wiederum das Netzwerk insoweit penetrieren, dass eine stabile Einbettung ermöglicht wird. Dies bedeutet, dass in diesem Fall zusätzliche enthalpische Triebkräfte wirken. Im Vergleich dazu ist PES weniger stark hydrophob (Ausgangskontaktwinkel:  $59.5^\circ \pm 0.8^\circ$ ) und daher spielen diese Wechselwirkungen hier eher eine untergeordnete Rolle.

Die unterschiedlich starken Fähigkeiten zu Quellung in 25 % DMAc können durch den dynamischen Kontaktwinkel der entsprechenden Filme gezeigt werden. Bei PSf-Filmen bewirkt die Inkubation zunächst nur eine geringe Vergrößerung der Kontaktwinkelhysterese, wohingegen für die PES-Filme ein drastischer Anstieg der Oberflächenrauheit und Inhomogenität beobachtet werden kann. Daher sind die Hysteresenwerte der funktionalisierten PSf-Filme insgesamt auch kleiner als die der PES-Filme und somit alle weiteren Daten schwer miteinander zu vergleichen.

Ein Vergleich der Grad der Funktionalisierung mit den unterschiedlichen Polymeren durch den Absolutkontaktwinkel nach der Funktionalisierung ist auf Grund der abweichenden Ausgangskontaktwinkel der Substratpolymere PSf und PES wenig aussagekräftig. Daher werden in Abbildung 134 die Absenkungen der Kontaktwinkel ausgehend von PSf beziehungsweise PES durch die Funktionalisierung betrachtet.

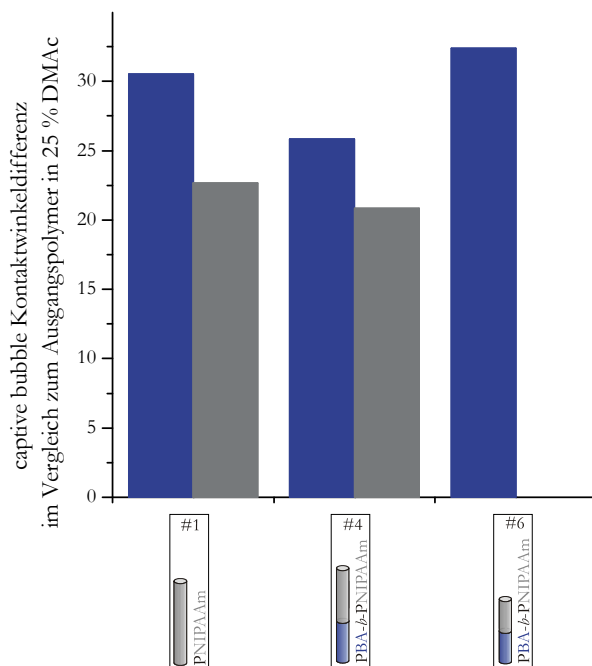


Abbildung 134. Kontaktwinkeldifferenz („captive bubble“) von mit PBA-*b*-PNIPAAm über die Methode des Adsorption/Entrapments funktionalisierten Filmen mit 0.1 g/L Polymer in der Funktionalisierungslösung im Vergleich zum Substratpolymer in 25 % DMAc (direkt nach der Funktionalisierung): ■ PSf-Filme; ■ PES-Filme.

Insgesamt kann für beide Funktionalisierungsagenzien eine stärkere Veränderung der Benetzungseigenschaften der PSf-Filme als der PES-Filme beobachtet werden. Jedoch ist dieser Unterschied gerade für das Blockcopolymer #4 sehr gering. Zusätzlich lässt sich auch sagen, dass, obwohl für die PES-Filme nur die Funktionalisierung mit dem Homopolymer #1 stabil war, der Grad der Schaltbarkeit für das Blockcopolymer #4 nach vier Tagen in Wasser sowohl für die PSf-Filme als auch für

die PES-Filme vergleichbar ist. Somit konnte gezeigt werden, dass trotz unterschiedlicher Ausgangsbedingungen am Ende die gleichen Eigenschaften erhalten wurden. Diese Tatsache motivierte die im Folgenden durchgeführten Versuche der Funktionalisierung von PSf- und PES-Mikrofiltrationsmembranen.

#### 6.3.1.1.4 Vergleich der Funktionalisierung von PSf- und PES-MF-Membranen

Ausgehend von den Bedingungen, die auch für PSf- und PES-Filme für den Adsorptions/Entrapment-Prozess verwendet wurden, wurde zunächst einmal der Einfluss von 25 Vol.-% wässriger DMAc-Lösung auf die Membranstruktur von kommerziellen PSf- und PES-MF-Membranen mittels Gravimetrie und Permeabilitätsmessungen charakterisiert. Dabei konnte entgegen den unter 6.3.1.1.3 getroffenen Aussagen, dass PES in DMAc besser löslich ist, nachgewiesen werden, dass der Gewichtsverlust und die damit verbundene Permeabilitätszunahme für die PES-Membran am geringsten ist. Es ist in diesem Fall zu beachten, dass den Membranen während des Herstellungsprozesses Additive hinzugesetzt werden. Diese können für PES und PSf variieren, sich dadurch in ihrer Löslichkeit unterscheiden und daher unterschiedlich stark herausgewaschen werden. Dies würde auch den vergleichbaren Gewichtsverlust beider PSf-Membranen (mit 0.2  $\mu\text{m}$  und 0.1  $\mu\text{m}$  Porendurchmesser, vom selben Hersteller) erklären.

Insgesamt zeigt die PSf-Membran mit einem Porendurchmesser von 0.2  $\mu\text{m}$  die beste Funktionalisierungstendenz mit den Blockcopolymeren #4 und #6 PBA-*b*-PNIPAAm durch den Adsorptions/Entrapment-Prozess. Im direkten Vergleich zu einer Membran mit kleineren Poren von 0.1  $\mu\text{m}$  aber dem gleichen Matrixpolymer PSf kann ein Einfluss der Porengröße auf die Funktionalisierung nachgewiesen werden. Bei einer Polymerkonzentration von 0.1 g/L in der Funktionalisierungslösung ist man nahe der CMC der beiden Blockcopolymere (siehe 6.2.1). Dadurch liegen auch Mizellen in der Lösung vor, die eine langsamere Diffusionsgeschwindigkeit besitzen als Unimere. Da in kleineren Poren eine niedrigere Funktionalisierung gefunden wurde, muss bei dieser Porengröße eine Diffusionshemmung dieser großen Aggregate vorliegen, die somit die Funktionalisierung verzögern. Selbst wenn diese Aggregate nicht selbst adsorbieren, sondern nur als Vorratsbehälter für die später adsorbierenden Unimere dienen, beeinflusst ihre Diffusionsgeschwindigkeit insgesamt die Kinetik der Funktionalisierung.<sup>[163]</sup> Zusätzlich ist aber auch zu beachten, dass die Membranen eine Porengrößenverteilung aufweisen und es dadurch in den kleineren Poren auch zu einem Größenausschluss der Mizellen kommen kann. Vergleicht man die 0.2  $\mu\text{m}$  PSf-Membran mit einer Membran des gleichen nominalen Porendurchmessers jedoch mit PES als Matrixpolymer, so kann für die letztere ebenfalls eine geringere Funktionalisierungstendenz für beide Blockcopolymere nachgewiesen werden. Dies steht im Einklang mit den unter 6.3.1.1.3 getroffenen Aussagen, dass die Funktionalisierung mit einem Blockcopolymer auf Grund der ausgeprägteren Hydrophobizität von PSf effektiver ist als für PES.

Zusätzlich kann für alle Membranen gesehen werden, dass das kleinere Blockcopolymer #6 PBA-*b*-PNIPAAm sowohl durch Gravimetrie- als auch Permeabilitätsmessungen effektiver funktionalisiert als

das größere Blockcopolymer #4. Diese Beobachtung korreliert sehr gut mit den entsprechenden Ergebnissen der PSf-Filme (siehe 5.3.1.1). Jedoch wurde hier gefunden, dass die Funktionalisierung mit diesem Polymer nur teilweise stabil ist. In den Membranen ist #6 PBA-*b*-PNIPAAm zumindest insoweit fest eingebettet, dass die Funktionalisierung den Scherkräften der Flussmessungen standhält. Die Membranen, die mit dem kleinen Blockcopolymer funktionalisiert wurden, zeigen auch einen höheren Grad an Schaltbarkeit, was wiederum mit den Ergebnissen der PSf-Schichten konsistent ist. Allerdings ist hier zu beachten, dass die Schaltbarkeit der Membranen über Permeabilitätsmessungen bestimmt wurde. Hier sollte die Länge der PNIPAAm-Ketten eine signifikantere Rolle spielen als bei den Kontaktwinkelmessungen der Filme (siehe Abbildung 135).

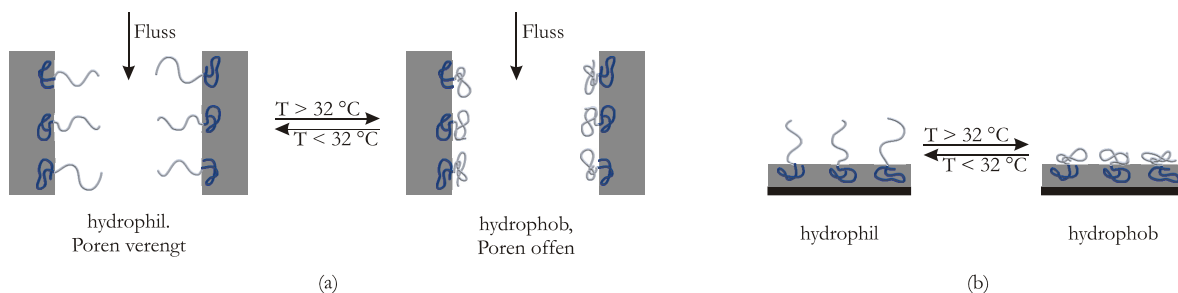


Abbildung 135. Schematische Darstellung des Effektes der Schaltbarkeit von PNIPAAm auf (a) den Fluss in Poren von Membranen und (b) den Kontaktwinkel auf Filmen.

Eine gequollene PNIPAAm-Kette, die innerhalb einer Pore angebunden ist, sollte die Pore verengen. Durch die Erhöhung der Temperatur oberhalb von  $32\text{ °C}$  kollabiert diese Kette und sollte somit die Poren wieder größer werden lassen. Daher wird eigentlich erwartet, dass der Grad der Schaltbarkeit für das Blockcopolymer #4 mit den längeren PNIPAAm-Ketten trotz geringerer Funktionalisierungstendenz insgesamt größer ist als für das Blockcopolymer #6. Dies konnte aber nicht beobachtet werden. Hervorzuheben ist jedoch, dass bereits die Permeabilität der  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  PSf-Membran bei  $23\text{ °C}$  für das kleine Blockcopolymer #6 am geringsten ist, was nach der oben verfolgten Argumentation im Vergleich zu Blockcopolymer #4 auch nicht erwartet wird. Die Ergebnisse können so gedeutet werden, dass ein molmassenabhängiger Effekt der Funktionalisierung existiert. So führen hohe Molmassen an Funktionalisierungsagenz zu großen Polymerknäulen auf der Oberfläche und einem niedrigeren Bedeckungsgrad. Kleinere Polymere können zu einer dichteren Bedeckung führen und somit die Oberflächeneigenschaften auch stärker beeinflussen. Dies konnte auch beim Entrapment von PEO und PO enthaltenen Triblockcopolymeren in PP-MF-Membranen gezeigt werden, da hier kürzere PEO-Ketten insgesamt die Membranoberfläche effektiver hydrophilisieren als längere.<sup>[67]</sup>

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Funktionalisierung im Sinne von temperaturresponsiven Eigenschaften über den Adsorptions/Entrapment-Prozess auch für kompliziertere Oberflächengeometrien erfolgreich war. Dabei greift diese Methode am besten unter Verwendung von PSf als Membranmatrixpolymer für die in dieser Arbeit gewählten Funktionalisierungsagenzien PBA-*b*-PNIPAAm. Eine Optimierung der hier gezeigten Bedingungen auch unter Verwendung weiterer membranspezifischer Untersuchungsmethoden und die Erweiterung auf PBA-*b*-PmDMAEMA als Funktionalisierungsagenz kann in der Literatur<sup>[167]</sup> gefunden werden.

### 6.3.1.2 Biozide Beschichtungen

Die Funktionalisierung von PSf-Schichten wurde zunächst in Anlehnung an die mit PBA-*b*-PNIPAAm erhaltenen Ergebnisse durchgeführt. Als Funktionalisierungslösung wurde 25 Vol.-% wässriges DMAc verwendet. Es konnte relativ schnell abgeschätzt werden, dass erst durch die Zugabe von Salz eine Funktionalisierung der PSf-Schicht auftritt. Dies konnte über die Methode des „sessile drop“ Kontaktwinkels und die quantitative Bestimmung der Ammoniumgruppen funktionalisierte Schicht mit und ohne Salz in der Funktionalisierungslösung bewiesen werden (siehe Abbildung 70, Abbildung 71 und Abbildung 74). Das bedeutet, dass, analog zu den bei PBA-*b*-PNIPAAm getroffenen Aussagen, das Vorhandensein einer CMC mit der Adsorptionstendenz an die Oberfläche korreliert werden kann. Neben der generellen Tendenz, dass Makromoleküle an Oberflächen adsorbieren, um durch die Freisetzung von zuvor oberflächengebundenen Lösungsmittelmolekülen die Entropie zu erhöhen, gibt es auch einen enthalpischen Beitrag durch die hydrophoben Wechselwirkungen des PBA-Blockes mit dem PSf-Film. Betrachtet man einen Konzentrationsbereich von 0.001 g/L bis 1 g/L, so kann nur erfolgreich funktionalisiert werden, wenn das Funktionalisierungsagenz in diesem Bereich auch eine CMC besitzt. Somit ist die Fähigkeit, mit anderen PBA-Ketten hydrophob zu wechselwirken und Mizellen zu bilden, ein Maß dafür, ob die PBA-Ketten auch mit dem hydrophoben PSf-Film wechselwirken können.

Hervorzuheben ist, dass die Behandlung der PSf-Filme mit 25 Vol.-% DMAc unter Zugabe von Salz andere thermodynamische Gleichgewichtszustände induziert als die Behandlung ohne Salz (siehe 6.3.1.1.1). Enthält die Funktionalisierungslösung Salz, kann eine deutliche Erhöhung der Kontaktwinkelhysterese von  $5.0^\circ \pm 1.9^\circ$  für gespincoatedes PSf auf  $18.6^\circ \pm 1.8^\circ$  für in 25 % DMAc + 0.5 M NaCl behandeltes PSf und auf  $22.2^\circ \pm 1.4^\circ$  für in 25 % DMAc + 0.025 M NaCl behandeltes PSf beobachtet werden. Desweiteren kann eine größere Inhomogenität der Oberflächen auch durch die Zetapotentialmessungen belegt werden. Die Daten für die behandelten PSf-Oberflächen besitzen zwar den gleichen Verlauf wie für gespincoatedes PSf, allerdings ist dieser parallel nach unten zu niedrigeren Zetapotentialwerten verschoben. Das Zetapotential der hydrophoben neutralen PSf-Oberfläche wird durch selektive Anionenadsorption bestimmt.<sup>[168]</sup> Diese Beobachtungen können nur erklärt werden, wenn sich die Oberfläche der vermessenen Schicht unter Beibehaltung der gleichen Filmgröße vergrößert. Die Erhöhung der Rauheit der Oberfläche kann eine vermehrte Adsorption von Anionen pro vorgegebener Fläche erklären.

Gibt man der Funktionalisierungslösung nun die einzelnen Blockcopolymere PBA-*b*-PDMAEMAq hinzu, so kann insgesamt beobachtet werden, dass die Kontaktwinkel der Schichten, die mit den Blockcopolymeren kleinerer Molmasse funktionalisiert sind (#12 PBA-*b*-PmDMAEMA und #14 PBA-*b*-PqDMAEMA), unabhängig von der Art ihrer Quarternierung immer niedriger sind als die der mit den Blockcopolymeren mit größerer Molmasse (#15 PBA-*b*-PmDMAEMA und #17 PBA-*b*-PqDMAEMA) funktionalisierten. Dieser Trend kann auch durch die höhere Anzahl an kationischen Gruppen auf den entsprechenden Schichten der kleineren Blockcopolymere durch den quantitativen Ammoniumnachweis und die jeweils höhere Lage der IEPs dieser Schichten bei den Zetapotentialmessungen bestätigt werden. Die höhere Effizienz der kleineren Blockcopolymere kann auf die unabhängig von der Quarternierungsart

geringere Ladungsanzahl pro Makromolekül zurückgeführt werden. Wenn sich geladene Objekte einer neutralen Oberfläche nähern, so verkleinern elektrostatische Effekte die Triebkraft der Adsorption. Diese Objekte erfahren eine Repulsion durch (1) die Deformation der diese Objekte umgebenden Gegenionwolke in der Nähe der Oberfläche, (2) den Spiegelladungseffekt und (3) die abstoßende Wechselwirkung durch bereits adsorbierte geladene Objekte.<sup>[169]</sup> Diese Effekte sind stärker ausgeprägt für höher geladene Objekte wie die Blockcopolymere #15 und #17 mit 75 % des geladenen Blockes und einer Molmasse von etwa 50 000 g/mol im Vergleich zu den kleineren ( $\sim 30\,000$  g/mol) Blockcopolymeren #12 und #14 mit jeweils nur 63 % an PqDMAEMA.

Zusätzlich besitzt die Art der Quarternierung aber auch großen Einfluss auf die Adsorptionstendenz der unterschiedlichen Blockcopolymere. Für das kleinere methylierte Blockcopolymer #12 PBA-*b*-PmDMAEMA kann über den dynamischen Kontaktwinkel beobachtet werden, dass mit steigender Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung auch abnehmende Vorrück- und Rückzugswinkel resultieren (siehe Abbildung 72). Dabei bleibt die Kontaktwinkelhysterese gleich. Im Gegensatz dazu kann für das oktylierte und methylierte Blockcopolymer #14 PBA-*b*-PqDMAEMA eine vergleichbare Tendenz des Adsorptionsverhaltens zu einem PBA-*b*-PNIPAAm festgestellt werden. Ab einer Konzentration von 0.01 g/L kann eine Erniedrigung des Kontaktwinkels beobachtet werden, die sich aber auch mit der Erhöhung der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung nicht weiter verändert. Dieses Verhalten kann wiederum mit der Lage der CMC des Blockcopolymers #14 in dieser Lösung korreliert werden. Die Kontaktwinkelhysterese dieser so funktionalisierten Schichten ist auf Grund der chemischen Ambiguität des Funktionalisierungsagences erhöht.

In der Literatur<sup>[170]</sup> wird beschrieben, dass PDMAEMA-*b*-PMMA quarternisiert mit Alkylketten, die länger sind als Ethyl, unter Salzzugabe ihr Verhalten von einem normalen Amphiphil (für Ethylketten) zu einer Polyseife mit weniger stark ausgeprägter Oberflächenaktivität ändern. Polyseifen können durch die intramolekularen Wechselwirkungen unerwartete Morphologien und Eigenschaften besitzen.<sup>[171, 172]</sup> Wie in 6.2.2 beschrieben, wird vermutet, dass für das unterschiedliche Verhalten der einzelnen PBA-*b*-PDMAEMAq in Lösung ebenfalls die Ausbildung von durch die Oktylketten dominierten Wechselwirkungen in Substrukturen bestimmend ist. Daher sollte es auch naheliegend sein, wenn das Adsorptionsverhalten dieser Polymere an PSf stark durch das Vorhandensein dieser Oktylketten beeinflusst wird.

Betrachtet man zunächst die kleineren Blockcopolymere, so ist die Tendenz, eine gesättigte Oberfläche durch die Adsorption zu erhalten, für das oktylierte und methylierte Blockcopolymer #14 PBA-*b*-PqDMAEMA stärker ausgeprägt als für das methylierte #12 PBA-*b*-PmDMAEMA. Dies kann daran erkannt werden, dass der Punkt, ab dem keine Änderung der Oberflächeneigenschaften durch die Erhöhung der Polymerkonzentration in Lösung auftritt, bei wesentlich niedrigeren Polymerkonzentrationen von 0.01 g/L im Vergleich zu  $> 1$  g/L zu finden ist. Das bedeutet, dass, wie erwartet, ein Einfluss der Art der Quarternierung zu finden ist. Jedoch ist zu betonen, dass entgegen den im vorherigen Absatz diskutierten Aussagen der Literatur eine spontane Oberflächenaktivität für beide

Blockcopolymere gefunden werden konnte. Nach der Literaturstelle<sup>[169]</sup> könnte dies vor allem auf den Ankerblock zurückzuführen sein. Demnach spielt die Hydrophobizität dieses Blockes eine entscheidende Rolle und dort konnte mit dem moderat hydrophoben PBA eine Oberflächenaktivität eines PAA-*b*-PBA Blockcopolymers gefunden werden. Diese Aussage ist jedoch widersprüchlich zur oben genannten Literaturstelle<sup>[170]</sup>, da das dort verwendete Blockcopolymer mit PMMA einen hydrophileren Block als PBA besitzt und demnach eine höhere Oberflächenaktivität besitzen sollte.

Für die größeren Blockcopolymere #15 PBA-*b*-PmDMAEMA und #17 PBA-*b*-PqDMAEMA kann beobachtet werden, dass größere Polymerkonzentrationen zu geringeren Kontaktwinkeln für beide Quarternierungsarten führen (siehe Abbildung 73). Im Gegensatz zum methylierten Blockcopolymer #15 konnte jedoch für das oktylierte und methylierte Blockcopolymer #17 keine CMC im verwendeten Konzentrationsbereich gefunden werden. Dennoch liegt eine Oberflächenaktivität vor, die auf hydrophoben Wechselwirkungen des Polymers mit dem PSf basieren muss. Nochmals sei betont, dass ohne Salzzugabe und somit ohne CMC für alle Polymere trotz des hydrophoben PBA-Blockes keine Adsorption an die PSf-Filme nachgewiesen werden konnte. Daher kann die Adsorptionstendenz des Blockcopolymers #17 also nur durch den zusätzlichen Einfluss der Oktylketten, der durch die Salzzugabe induziert wird, kommen. Dieser spezielle Einfluss der Oktylketten kann vor allem gezeigt werden, wenn man die Adsorption der unterschiedlichen Homopolymere betrachtet. Für das methylierte Homopolymer #10 PmDMAEMA kann keine Abhängigkeit der Adsorptionstendenz von der Polymerkonzentration gefunden werden. Dieses Polymer kann also, wie auch erwartet, kaum mit der hydrophoben PSf-Oberfläche wechselwirken. Jedoch zeigt das oktylierte und methylierte Homopolymer #11 PqDMAEMA eine erhöhte Adsorptionstendenz bei höherer Polymerkonzentration. Dieses Polymer besitzt keinen PBA-Block, mit dem es mit dem PSf wechselwirken könnte. Daher muss die Adsorptionstendenz auf die in diesem Polymer vorhandenen Oktylketten zurückgeführt werden.

Fasst man die getroffenen Aussagen anhand der Kontaktwinkelmessungen zusammen, kann gesehen werden, dass das kleine Blockcopolymer mit Oktyl- und Methylgruppen #14 die höchste Modifizierungseffizienz besitzt. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen des quantitativen Ammoniumnachweis und der Zetapotentialmessungen überein. Hier liegt der IEP für die kleineren Blockcopolymere immer eine pH-Einheit höher. Ebenso ist der IEP für die oktylierten und methylierten Polymere immer bei höheren pH-Bereichen im Vergleich zu den rein methylierten Polymeren. Der IEP sollte in diesem Fall mit der Fähigkeit, die unterliegende PSf-Schicht abzuschirmen, korrelieren. An dem Vorhandensein von IEPs kann aber auch erkannt werden, dass keine vollständige Bedeckung der PSf-Schichten durch die Funktionalisierungsagenzien vorliegt.

Abschließend zu den bisher getroffenen Aussagen wurde auch die Stabilität der Funktionalisierung durch die erneute Durchführung von Kontaktwinkelmessungen und des quantitativen Ammoniumnachweises nach Lagerung der Schichten für vier Tage in Wasser untersucht. Dabei wurden widersprüchliche Ergebnisse erhalten. Der quantitative Ammoniumgruppennachweis zeigt, dass nur mit dem bisher als optimales Funktionalisierungsagenz identifizierten Blockcopolymer #14 PBA-*b*-PqDMAEMA eine teilweise stabile Funktionalisierung von PSf erhalten werden konnte. Jedoch besagen

die Kontaktwinkelmessungen, dass nur die methylierten Blockcopolymer #12 und #15 unabhängig von ihrer Molmasse zu einer festen Verankerung in der PSf-Schicht befähigt sind. Hier ist vor allem zu beachten, dass durch die Betrachtung der Kontaktwinkel des oktylierten und methylierten Homopolymers #11 PqDMAEMA nach vier Tagen in Wasser gesehen werden kann, dass die Oktylketten alleine keine Stabilität geben. Die Stabilität wird demnach allein durch den PBA-Ankerblock verursacht. Die Unterschiede der Stabilitätsergebnisse sollten auf der unterschiedlichen Empfindlichkeit der Methoden basieren. Zusätzlich muss auch gesagt werden, dass die Strukturen der verwendeten Polymere nicht trivial sind und daher komplexe Einflüsse erwartet werden sollten. So kann auf Grund der fehlenden Oktylkette in einem rein methylierten Polymer trotz vergleichbarer Adsorptionstendenz ein niedrigerer Kontaktwinkel erwartet werden. Somit ist ein direkter Vergleich von Kontaktwinkeln mit Rückschluss auf die adsorbierte Menge an Polymer nicht möglich. Die Fehler des quantitativen Ammoniumnachweises mit 0.1-0.2 nmol/cm<sup>2</sup> sind hingegen sogar größer als die Werte, die für eine dicht gepackte Oberfläche mit alkylierten Ammoniumgruppen zu erwarten sind (für oktylierten quarternären Stickstoff wird eine Packungsdichte von 0.05 nmol/cm<sup>2</sup> erwartet).

Insgesamt induzieren die Anforderungen an die verwendeten Polymere, um als Biozid agieren zu können, gleichzeitig auch Probleme in Hinblick auf deren feste Verankerung an Oberflächen. Zum einen ist eine hohe Ladungsdichte erforderlich für effektive biozide Eigenschaften, zum anderen macht aber eben diese Ladungsdichte die Polymere auf Grund ihrer großen Löslichkeit in Wasser besonders anfällig für ein Herauswaschen. Diese hohe Löslichkeit in Wasser ist im Vergleich zu PBA-*b*-PNIPAAm, mit dem eine stabile Funktionalisierung bei vergleichbaren Ankerblocklängen erzielt werden konnte, ein deutlicher Unterschied. Trotzdem kann aber gesagt werden, dass die Funktionalisierung mit den bioziden Polymeren PBA-*b*-PDMAEMAq zumindest den Scherkräften während der über mehrere Stunden andauernden Zetapotentialmessungen in 0.001 M KCl in Wasser standhält. Selbst bei dieser geringen Ionenstärke wird somit die Desorptionstendenz auf Grund der schlechteren Löslichkeit des Funktionalisierungsagenses verringert. Dies bedeutet, dass bei Verwendung der Oberflächen bei höheren Ionenstärken (wie beispielsweise in Puffer) trotzdem ein Herauswaschen des Biozids verhindert werden könnte.

Abschließend wurde noch ein Versuch zur bakteriziden Wirkung der mit dem kleinen oktylierten und methylierten Blockcopolymer #14 funktionalisierten PSf-Filme durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind vor allem dadurch beeinträchtigt, dass es sich um eine Einfachbestimmung handelt. Jedoch kann mittels LIVE/DEAD-Färbung der adhärenen *S. aureus* Bakterien gesehen werden, dass die mit #14 PBA-*b*-PqDMAEMA funktionalisierten Oberflächen mehr Bakterien membranschädigen als die PSf-Referenzoberflächen. Ebenfalls kann auch auf Basis der KBE-Auszählung ein bakterizider Effekt berechnet werden. Wie Abbildung 136 zeigt, kann eine bakterizide Wirkung der funktionalisierten Oberfläche für eine Inkubationszeit von 0.5 h und 2 h erzielt werden. Der nach 2 h erhaltene bakterizide Effekt von 86.6 % für die KBE-Auszählungen korreliert auch sehr gut mit dem Wert von 86.2 % über die LIVE/DEAD-Färbung.

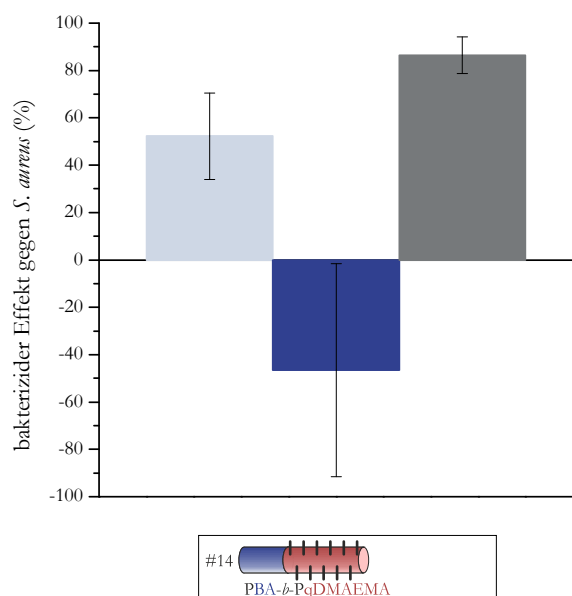


Abbildung 136. Bakterizider Effekt gegen *S. aureus* in Abhängigkeit von der Inkubationszeit über Auszählungen von koloniebildenden Einheiten für funktionalisierte PSF-Schichten über Adsorption/Entrapment mit 0.1 g/L #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) in 25 % DMAc und 0.5 M NaCl: ■ 0.5 h; ■ 1 h; ■ 2 h Inkubationszeit ( $n=1$ ).

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass ein vielversprechender Ansatz gefunden wurde, um bereits existierenden polymeren Oberflächen bakterizide Eigenschaften zu verleihen. Besonders zu betonen ist, dass in Anwendungen, bei denen das Herauswaschen des Polymers nicht ganz so kritisch ist, eine erneute Imprägnierung des Materials mit den hier gezeigten Polymerarchitekturen immer wieder möglich ist.

## 6.3.2 Oberflächensegregierte Beschichtungen durch sequentielle

### Lösungsmittelverdampfung

#### 6.3.2.1 Schaltbare Beschichtungen

##### 6.3.2.1.1 Optimierung der Beschichtungsbedingungen

Da keine großen Unterschiede zwischen den einzelnen Beschichtungsmethoden des Dip-, Spincoatings und Rakelns identifiziert werden konnte, wurde zunächst die Methode des Rakelns als direkte Beschichtungsmethode gewählt, da diese einem Anstrichverfahren ähnelt. Die ersten Versuche, bei denen PBA-*b*-PNIPAAm als Additiv zu PBMA gegeben wurde, zeigen, dass eine zu hohe Konzentration zu einer Inkompatibilität der Polymere führt. Die dadurch zu früh einsetzende Phasentrennung führt zu Einschlüssen, die als Trübung über die UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Diese Inkompatibilität der Polymerarchitektur PBA-*b*-PNIPAAm mit PBMA ist stärker ausgeprägt für das größere Blockcopolymer #4 als für das kleinere #6. Dies ist damit zu erklären, dass für längere Polymerketten die Wechselwirkungen pro Kette insgesamt größer sind. Insgesamt konnte für beide Polymere auch ihre gewünschte Anhäufung auf der Luftseite der Schicht durch das verwendete Lösungsmittelsystem von EtOAc:*n*-PrOH erhalten werden. Jedoch ist keine der so erhaltenen Schichten



temperatur-responsiv. Dies bedeutet, dass unter den zu Anfang verwendeten Bedingungen keine vollständige Oberflächensegregation erzielt werden konnte. PNIPAAm ist nur temperatur-schaltbar, wenn die Ketten einen gewissen Grad an konformationeller Flexibilität besitzen. Hierzu konnte auch durch Vergleich von PNIPAAm-Ketten, die als Schlaufen an mindestens zwei Punkten oder als lose Ketten an nur einem Punkt mit einer Oberfläche verknüpft werden, gezeigt werden, dass je flexibler eine PNIPAAm-Kette an einer Oberfläche vorliegt desto höher der Grad der Schaltbarkeit ist.<sup>[173]</sup> Alle weiter durchgeführten Versuche zielten nun darauf ab, eine Erhöhung der Oberflächensegregation zu erzielen und dadurch temperatur-responsive Eigenschaften zu erhalten. Der dabei als erstes durchgeführte Ansatz der Lagerung der Schichten bei 75 % Luftfeuchtigkeit erwies sich als ineffektiv. Daher wurde von der Methode des Rakelns Abstand genommen und nun das Lösungsmittel aus der Lösung einfach in Petri-Schalen abgedampft. Durch diese Erhöhung der Verdampfungszeit konnten die Eigenschaften der resultierenden Schichten verbessert werden. Beispielsweise ist das Verhältnis der Amid- und Esterbande der Luftseiten für die in den Petrischalen hergestellten Schichten insgesamt höher, was auf eine selektivere Migration schließen lässt. Dadurch ist eine Herabsetzung des Anteils an Additiv auf 5 Gew.-% möglich. Dabei ist aber die Verdampfung des Lösungsmittels bei 30 °C oberhalb der Glasstemperatur von PBMA wenig effektiv. Dies kann unter Berücksichtigung der anderen Ergebnisse auf die schnellere Verdampfung des Lösungsmittels bei dieser Temperatur zurückgeführt werden. Denn, wie später auch bei den weiteren Optimierungsversuchen der Oberflächensegregation von #4 PBA-*b*-PNIPAAm gezeigt werden konnte, ist die Verdampfungszeit einer der entscheidenden Faktoren, die zu einer Oberflächensegregation führt. Der weitere, noch bedeutendere Schritt, um temperatur-responsive Eigenschaften zu erhalten, ist die Zugabe von Wasser zum Lösungsmittelsystem. Dabei ist zu beachten, dass der Anteil an Wasser nicht zu hoch sein darf, da ansonsten die Bulkeigenschaften der gesamten Schicht beeinflusst wurden. Insgesamt ist der Grad der Schaltbarkeit für das kleinere PBA-*b*-PNIPAAm #6 immer größer als für das größere #4 (Diskussion siehe unten). Daher wurden weitere Optimierungsversuche für das größere Blockcopolymer #4 durchgeführt. Hier zeigte sich, dass eine weitere Absenkung des Additivanteils zu inhomogenen Schichten führt. Dies bedeutet, dass die bereits vorher verwendeten 5 Gew.-% an Additiv für den verwendeten Prozess optimal sind. Die einzige Variation der unterschiedlichen Parameter, bei der keine Verschlechterung einzelner Eigenschaften der Schicht nachgewiesen werden konnte, ist, wie bereits schon oben angedeutet, die Verdopplung des Lösungsmittelvolumens und somit die Erhöhung der Verdampfungszeit. Insgesamt wurden aber hier vergleichbare Eigenschaften zu den bisher als optimal angesehenen beobachtet. Da diese Variation aber mit längerer Verdampfungszeit verbunden ist, was in Bezug auf die Anwendbarkeit keine Optimierung darstellt, wurden die Ausgangsbedingungen von 58.2 Vol.-% EtOAc, 38.8 Vol.-% *n*-PrOH und 3 Vol.-% Wasser unter Verwendung von 5 Gew.-% des Additivs bei einer Konzentration von 10 g/L beibehalten.

Zusammenfassend kann an Hand der Optimierungsversuche gesagt werden, dass die Hansen-Löslichkeitsparameter sehr gut geeignet sind, um selektives Löslichkeitsverhalten der unterschiedlichen Polymere vorauszusagen. Die entscheidenden, zur Oberflächensegregation beitragenden Schritte waren die Verlängerung der Verdampfungszeit und die Zugabe eines geringen Anteils an Wasser zur Polymerlösung.

### 6.3.2.1.2 Abhängigkeit von der Polymerarchitektur, Molmasse und dem Blockverhältnis unter optimierten Bedingungen

#### Einfluss der Polymerarchitektur

Die auffälligste Beobachtung, die direkt nach der Präparation der Schichten mit den unterschiedlichen Polymeren als Additiv gemacht wurde, ist die unterschiedliche Brüchigkeit der Schichten. Während Schichten aus reinem PBMA, Schichten aus PBMA mit dem PNIPAAm Homopolymer #1 und Schichten aus PBMA mit den unterschiedlichen Pfpfocopolymeren sehr brüchig sind, können die Schichten aus PBMA mit den unterschiedlichen Blockcopolymeren ohne weiteres aus den Petri-Schalen herausgelöst und vermessen werden. Zunächst wurde vermutet, dass der PBA-Block als Weichmacher fungiert, da weder das Blockcopolymer einen solchen Block besitzt und die Pfpfocopolymere PBMA als Ankerblock beinhalten. Jedoch konnte durch die Zugabe reinen PBAs zu PBMA keine Verbesserung der Handhabbarkeit der Schichten erzielt werden. Daher muss das unterschiedliche Verhalten der Schichten an den verschiedenen Architekturen liegen.

Wie aus den Mikroskopbildern der Schichten geschlossen werden kann (siehe Abbildung 98), existieren nahezu keine sichtbaren Unterschiede zwischen reinem PBMA und PBMA, dem ein Pfpfocopolymer hinzugefügt wurde. Im Gegensatz dazu, weisen die Schichten mit dem Blockcopolymer Einschlüsse auf, die mit dem Mikroskop sichtbar gemacht werden konnten. Diese Einschlüsse können das unterschiedliche Verhalten in Bezug auf die Brüchigkeit der Schichten erklären. Insgesamt kann ein plastifizierender Effekt beobachtet werden. Die Einschlüsse bewirken, dass sich die auf die Schicht ausgeübte Spannungsenergie auf eine größere Fläche verteilt. Dies bedeutet, dass ein Riss, der sich innerhalb der Schicht bildet und der sich einem reinen PBMA-Film ungehindert fortpflanzen kann, durch die Einschlüsse der Schichten mit Blockcopolymer gestoppt wird. Die Bruchfront wird an jedem Einschluss angehalten und die wirkenden Kräfte verteilen sich. Dies führt dazu, dass das Material insgesamt weniger brüchig ist.

Jedoch ist fraglich, warum solche Einschlüsse nur in den Schichten mit den Blockcopolymeren als Additiv entstehen. Zunächst einmal ist zu sagen, dass mittels AFM, Kontaktwinkelmessungen und ATR-IR-Messungen eindeutig nachgewiesen werden konnte, dass die Blockcopolymere sich auf der Luftseite der Schichten anhäufen und keine statistische Verteilung der Polymere im gesamten Schichtvolumen vorliegt. Dies bedeutet, dass es sich bei den Einschlüssen nicht um phasenseparierte Blockcopolymere handelt. Es liegt somit eher nahe, dass es sich dabei um Reste der Lösungsmittel mit niedrigerem Dampfdruck, also  $\text{H}_2\text{O}$  und  $n\text{-PrOH}$ , handelt, die, bevor der Film sich vollständig verfestigte, nicht verdampfen konnten. Diese Lösungsmittel sind Nichtlösungsmittel für die Hauptkomponente PBMA und würden somit zur Ausbildung einer PBMA-armen Phase, also den Einschlüssen führen. Diese Lösungsmittel wurden für alle Schichten verwendet, jedoch wiesen nur die Schichten mit den Blockcopolymeren diese Einschlüsse auf. Dies könnte darauf hinweisen, dass nur das Blockcopolymer in der Lage ist, als Phasenvermittler zwischen dieser PBMA-armen Phase und der sich langsam bildenden

Bulkbeschichtung zu agieren. Auf Grund der selektiven Löslichkeit der beiden Blöcke könnte es somit zu der in Abbildung 137 gezeigten mizellartigen Ausrichtung von PBA-*b*-PNIPAAm kommen.

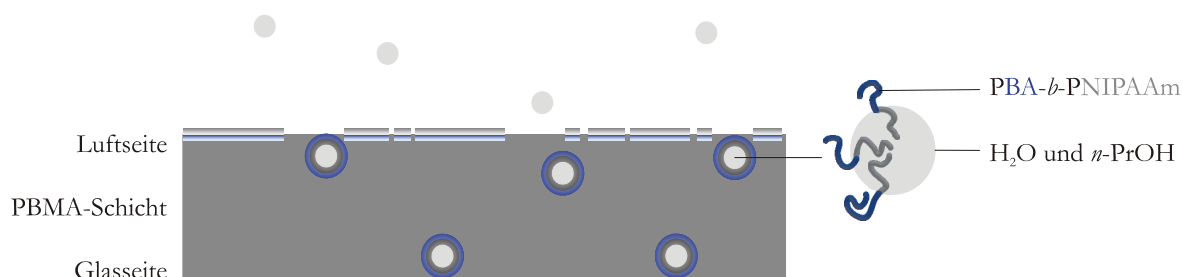


Abbildung 137. Schematische Darstellung der Einschlüsse der oberflächensegregrierten PBMA-Schichten mit PBA-*b*-PNIPAAm als Additiv.

Im Gegensatz dazu sollte das Pfropfcopolymer nicht in der Lage sein, die Phasengrenze zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und *n*-PrOH und PBMA genauso effektiv zu stabilisieren. Dies muss in der Architektur dieses Polymers begründet sein. Auf Grund der Anbindung mehrerer PNIPAAm-Ketten an ein Rückgrat, kann sich eine PNIPAAm-Kette im Pfropfcopolymer weniger frei bewegen als in einem Blockcopolymer. Es muss allerdings gesagt werden, dass mittels DSC-Messungen oder TG-IR-Messungen die Einschlüsse nicht näher charakterisiert werden konnten und somit keine eindeutigen Aussagen getroffen werden konnten. Abschließend kann aus den Beobachtungen das Fazit gezogen werden, dass lediglich eine Blockcopolymerarchitektur unter den verwendeten Bedingungen geeignet ist, selektiv an die Luftseite einer PBMA-Schicht zu migrieren, dort zu segregieren und somit der Schicht Funktionalität zu verleihen. Unter Verwendung eines Homopolymers PNIPAAm konnte noch nicht einmal Schichten erhalten werden, die auf Grund ihrer Brüchigkeit vermessen werden konnten. Pfropfcopolymere als Additive führten ebenfalls zu sehr brüchigen Schichten, bei denen auch keine Funktionalität im Sinne einer Temperaturschaltbarkeit nachgewiesen werden konnte.

### Einfluss der Molmasse und des Blockverhältnisses von PBA-*b*-PNIPAAm als Additiv

Zunächst einmal kann die Aussage getroffen werden, dass ein zu geringer Anteil an PNIPAAm im Blockcopolymer für die verwendeten Bedingungen zur Schichtenpräparation über sequentielle Lösungsmittelverdampfung nicht geeignet ist. Dies konnte daran erkannt werden, dass Blockcopolymer #3 PBA-*b*-PNIPAAm in dem verwendeten Lösungsmittelgemisch nicht vollständig löslich war, wohingegen alle anderen Additive sich lösten. Dies bedeutet, dass der niedrige Anteil an PNIPAAm von 29 % für die Löslichkeit verantwortlich sein muss. Der große Beitrag der Wasserstoffbrückenbindungen und polaren Bindungsanteilen an der Solubilisierung der Polymere in dem Lösungsmittelgemisch aus EtOAc, *n*-PrOH und Wasser ist anscheinend ein wenig zu hoch, um das PBA-reiche Polymer #3 zu lösen.

Betrachtet man als erstes die Ergebnisse der ATR-IR-Spektroskopie der Schichten mit den unterschiedlichen Blockcopolymeren als Additive, so kann nur für die Polymere #4 und #6 eine selektive Wanderung zur Luftseite hin nachgewiesen werden. Die Schichten der anderen Blockcopolymere weisen auch Amid-Banden auf der Glasseite der Schichten auf. Dieser Anteil kann aber durch Verwendung von

hydrophob modifiziertem Glas abgesenkt werden. Das bedeutet, dass der hydrophile Charakter des Glases dafür verantwortlich ist, dass die meisten Blockcopolymere nicht selektiv migrieren. Dies wiederum zeigt das Potential des verwendeten Lösungsmittelsystems, da es zumindest für die Blockcopolymere #4 und #6 entgegen ihrem Bestreben, auf dem hydrophilen Glas zu adsorbieren, in der Lage ist, auf Grund der sequentiellen Verdampfung eine Anreicherung auf der Luftseite zu erzielen. Zusätzlich kann auf Basis der ATR-IR-Ergebnisse auch nachgewiesen werden, dass keine statistische Verteilung der Additive über das gesamte Schichtvolumen erhalten wurde. Die gefundenen Anteile an Amid-Gruppen auf der Glasseite der Schichten entsprechen nicht den Anteilen auf der Luftseite. Zusätzlich korrelieren die Anteile auf der Glasseite auch nicht mit den relativen Anteilen an PNIPAAm des jeweiligen Polymers. Somit muss eine Migration zu den jeweiligen Grenzflächen stattgefunden haben.

Die selektive Anhäufung der Blockcopolymere #4 und #6 auf der Luftseite der Schichten kann auch über Kontaktwinkelmessungen bestätigt werden. Ebenso können auch durch die leicht hydrophileren Kontaktwinkel der Glasseiten der Schichten mit den anderen Blockcopolymeren als Additiv die Ergebnisse der ATR-IR-Spektroskopie unterstrichen werden. Für die Additive #2, #3 und #5 kann auch ein geringer Anteil an PBA-*b*-PNIPAAm auf der Glasseite der entsprechenden Schicht gefunden werden.

Um den Einfluss der Molmasse oder des Blockverhältnisses auf die Anreicherung auf der Luftseite der Schicht zu untersuchen, ist in Abbildung 138 die Differenz der Kontaktwinkel der Luftseiten zu dem einer reinen PBMA-Schicht aufgetragen. Einmal sind die Additive nach absteigender Gesamtmolmasse geordnet (Abbildung 138 (a)) und einmal nach sinkendem Anteil an PNIPAAm im Polymer (Abbildung 138 (b)). Man kann eindeutig erkennen, dass die Molmasse des Blockcopolymers nicht der entscheidende Faktor bei der Migration zur Luftseite ist. Sonst sollte das Blockcopolymer #6, das am kleinsten ist, am schnellsten diffundieren, wohingegen Blockcopolymer #2 auf Grund seiner Größe die größte Diffusionshemmung erfahren sollte. Diese Trends sind nicht zu erkennen. Die Größe könnte höchstens einen Einfluss auf die Selektivität der Migration haben, der jedoch mit den verwendeten Methoden nicht näher eingeschätzt werden kann.

Es ist jedoch klar zu erkennen, dass mit sinkendem PNIPAAm-Anteil im Blockcopolymer auch die niedrigsten Kontaktwinkeländerungen im Vergleich zu reinem PBMA erzielt werden konnten. Zu betonen sei hier, dass mittels der in 6.3.1.1.1 diskutierten Ergebnisse des Adsorption/Entrapment-Prozesses gezeigt werden konnte, dass auch mit niedrigerer Molmasse an PNIPAAm ein geringerer Kontaktwinkel erhalten werden kann und somit der resultierende Kontaktwinkel auch von der Dichte des Additivs auf der Oberfläche abhängt. Dies bedeutet wiederum für die oberflächensegregierten Schichten, dass der Anteil an PNIPAAm und somit die frei werdende Lösungsenthalpie die treibende Kraft der Migration der Polymere zur Luftseite hin ist. Daher konnte mit dem Polymer, das am meisten PNIPAAm enthält auch die hydrophilste Oberfläche erhalten werden.

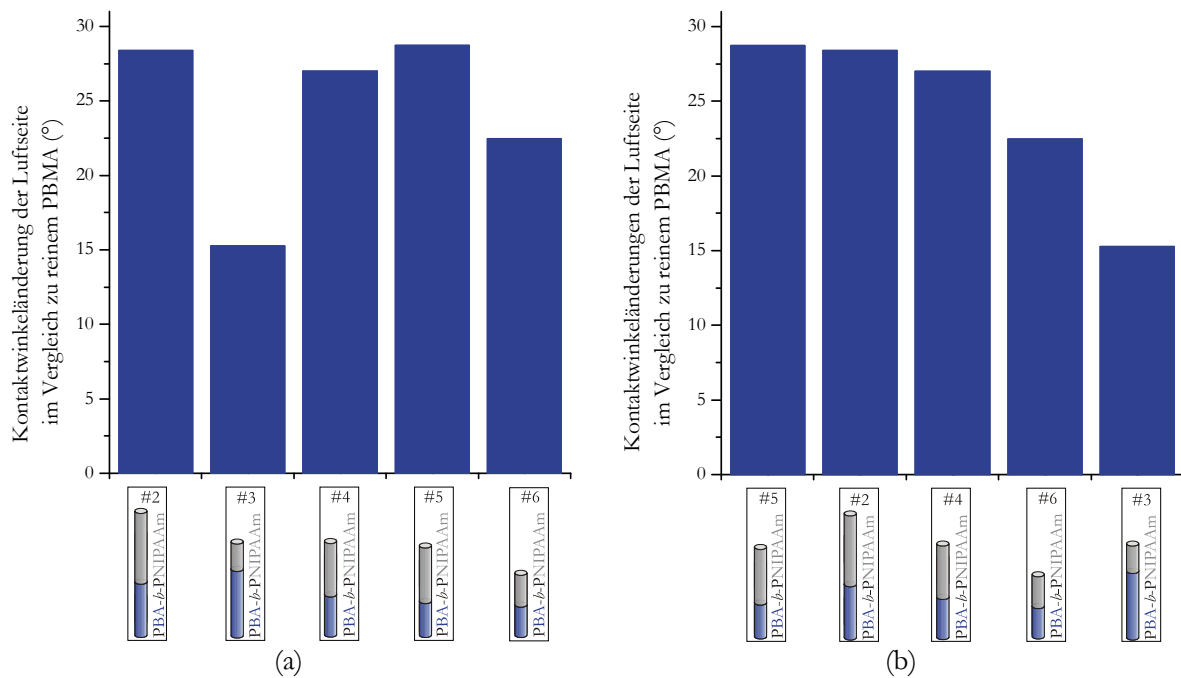


Abbildung 138. Kontaktwinkelländerung („sessile drop“) im Vergleich zu reinem PBMA der Luftseite der Beschichtungen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 für 5 Gew.-% Additiv PNIPAAm-haltiger Polymere in Abhängigkeit von (a) der Gesamtmolmasse des Additivs und (b) vom PNIPAAm-Anteil des Additives: ■ Luftseite der Schicht.

Aus Abbildung 139 kann zusätzlich gesehen werden, dass auch für den Grad der Schaltbarkeit der PNIPAAm-Anteil im Blockcopolymer einen größeren Einfluss besitzt als die Gesamtmolmasse des Additivs. Die Polymere mit einem niedrigeren PNIPAAm-Anteil weisen eine geringere Differenz der Kontaktwinkel bei 43 °C und 20 °C auf als die mit einem höheren Anteil. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die oben beschriebenen thermodynamischen Effekte der Löslichkeit auch zur vollständigen Oberflächensegregation beitragen. Würden die PNIPAAm-Ketten der unterschiedlichen Polymere alle zu einem gleichen Maß in der Oberfläche verschlungen sein, müssten sie alle das gleiche Maß an Flexibilität und somit den gleichen Grad an Schaltbarkeit aufweisen. Da jedoch Effekte der Molmasse beziehungsweise des Anteils an PNIPAAm beobachtet werden können, spricht dies dafür, dass es jeweils zu einer nahezu vollständigen Oberflächensegregation kommt. Die große Löslichkeit des hohen PNIPAAm-Anteils der Polymere #5 und #2 in dem verbleibenden Gemisch von H<sub>2</sub>O und *n*-PrOH führt zu einer vollständigen Segregation der PNIPAAm-Ketten, die nun frei an der Oberfläche beweglich sind. Dieses hohe Maß an Flexibilität spiegelt sich an dem größten Grad der Schaltbarkeit wider.

Insgesamt kann gesagt werden, dass ein hoher Anteil an PNIPAAm (das heißt, in diesem Fall ein 1:1 Verhältnis von PBA und PNIPAAm) und eine nicht zu hohe Molmasse für eine selektive Anreicherung des Blockcopolymers an der Luftseite einer PBMA-Schicht am geeignetsten ist. Da erwartet wird, dass #4 PBA-*b*-PNIPAAm bedingt durch seine größere Molmasse eine geringere Tendenz hat, herausgewaschen zu werden als das Blockcopolymer #6, wurde für Schichten mit diesem Additiv die Reversibilität und Stabilität getestet.<sup>[70]</sup> Es war eine Schaltbarkeit des Polymers mindestens zehn Mal hintereinander möglich, obwohl das Polymer #4 frei in Lösung, wie bereits in 6.3.1.1.1 diskutiert, nur irreversibel schaltbar war. Ebenso wies die Schicht nach sechs Tagen Lagerung in Wasser unveränderte Funktionalität auf, so dass dieses Polymer als das optimale unter den verwendeten Bedingungen bewertet werden kann.

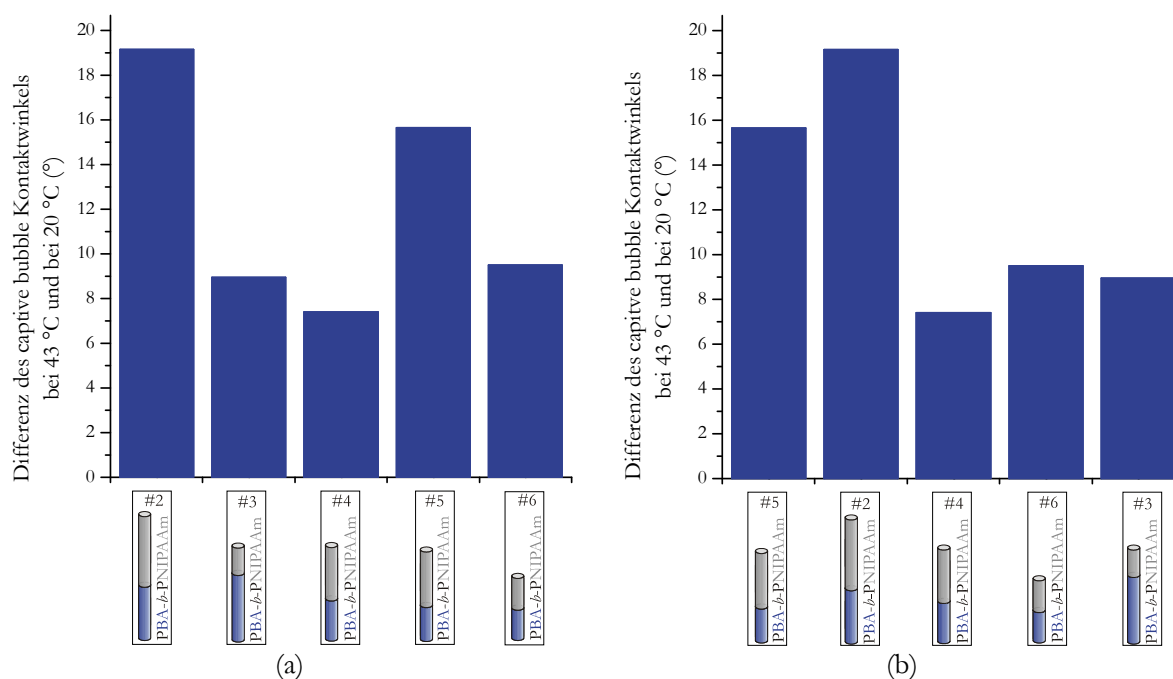


Abbildung 139. Grad der Schaltbarkeit über „captive bubble“ Kontaktwinkelmessungen der Luftseite der Beschichtungen aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 für 5 Gew.-% Additiv NIPAAm-haltiger Polymere in Abhängigkeit von (a) der Gesamtmolmasse des Additivs und (b) vom PNIPAAm-Anteil des Additivs: ■ Luftseite der Schicht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Bedingungen gefunden wurden, funktionale Beschichtungen mit temperatur-responsiven Eigenschaften in nur einem Beschichtungsschritt herzustellen und dass das unter diesen Bedingungen optimale Additiv identifiziert wurde.

### 6.3.2.2 Biozide Beschichtungen

Aus Mangel an der Verfügbarkeit der Hansen-Löslichkeitsparameter für quarterniertes PDMAEMA wurde für die Herstellung von oberflächensegregrierten Schichten mit einer bioziden aktiven Komponente das gleiche Vorgehen, welches für PBA-*b*-PNIPAAm als optimal identifiziert wurde, gewählt. Jedoch ist zu beachten, dass unter diesen Bedingungen nur die oktylierten und methylierten Blockcopolymere PBA-*b*-PqDMAEMA löslich waren. Zwar besitzen die methylierten Blockcopolymere PBA-*b*-PmDMAEMA die gleiche Ladungsdichte wie die oktylierten und methylierten, jedoch fehlen ihnen die hydrophoben Oktylketten, die somit für die Löslichkeit des kationischen Polymers verantwortlich sind.

Eine Abschätzung der Anreicherung der Additive PBA-*b*-PqDMAEMA (#14, #17 und #18) auf der Luftseite der gebildeten PBMA-Schicht war durch die erhöhten Kontaktwinkelhysteresen auf der Luftseite möglich. Dabei ist zu beachten, dass das Additiv #17 mit der größten Molmasse und dem größten Anteil an PqDMAEMA mit  $16.4^{\circ} \pm 2.2^{\circ}$  die niedrigste Hysterese aufweist, während die Schichten mit den beiden anderen Additiven einen Wert um  $27^{\circ}$  zeigten. Gleichzeitig sind alle Kontaktwinkelhysteresen der Glasseiten der Schichten mit den Additiven um etwa  $5^{\circ}$  höher und ähneln damit der von reinem PBMA. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass eine bevorzugte Migration aller Additive PBA-*b*-PqDMAEMA zur Luftseite der Beschichtung hin stattgefunden hat. Dass eventuelle Spuren der Additive jedoch auch noch auf der Glasseite zu finden sind, konnte auch durch die Vermessung des Zetapotentials der Glasseite der Schicht mit dem Additiv #14 gezeigt werden. Zwar weist

der Verlauf der Kurve im Vergleich zur über fast den gesamten pH-Bereich kationischen Luftseite der Schicht einen weniger stark ausgeprägten kationischen Charakter auf, jedoch liegt der IEP von  $\text{pH} = 6$  noch zu hoch, um reinem PBMA zu entsprechen. An dieser Stelle sei betont, dass für das Additive PBA-*b*-PNIPAAm die Selektivität der Anhäufung der aktiven Komponente an der Luftseite der Schicht erheblich verbessert werden konnte, wenn anstatt der hydrophilen Glasseite eine hydrophobe Schicht verwendet wurde. Dies lässt darauf deuten, dass auch für die Additive PBA-*b*-PqDMAEMA die Selektivität erhöht werden könnte.

Betrachtet man die Ergebnisse des quantitativen Ammoniumnachweis, so kann man sehen, dass für das Blockcopolymer #14 die höchste kationische Gruppendichte mit  $6.59 \text{ nmol/cm}^2 \pm 0.24 \text{ nmol/cm}^2$  nachgewiesen werden konnte. Auf Grund des geringeren Kontaktwinkelhysteresenwertes der Luftseite der Schicht mit dem großen Additiv #17 PBA-*b*-PqDMAEMA konnte erwartet werden, dass hier die Dichte an positiver Ladung entweder besonders groß ist, da die Oberfläche vollständig bedeckt ist und somit homogen erscheint. Oder aber die Dichte sollte sehr gering sein, da die Schicht durch wenige kationische Ketten immer noch den eigentlichen Charakter von PBMA beibehält und somit auch eine geringe Hysterese aufweist. Es wurde mit einem Wert von  $2.32 \text{ nmol/cm}^2 \pm 0.11 \text{ nmol/cm}^2$  eine geringere Dichte an kationischen Gruppen gefunden. Jedoch ist zu beachten, dass die Schicht mit Additiv #18, die auf der Luftseite die gleichen Hystereseeigenschaften aufweist wie die mit Additiv #14 wiederum eine vergleichbare Dichte an kationischen Gruppen besitzt wie die Schicht mit #17. Somit ist ein eindeutiger Unterschied der Schichten in Abhängigkeit der Additivmolmasse und ihrem Blockverhältnis zu sehen. Auf den ersten Blick legen die Beobachtungen nahe, dass das größere Blockcopolymer #17 nicht vollständig oberflächensegregiert ist. Ansonsten wäre bei der gleichen Anzahl an segregierten Makromolekülen für das größere Polymer #17 eine wesentlich höhere Anzahl an kationischen Gruppen nachweisbar als für die kleineren Blockcopolymere #14 und #18. Insgesamt muss aber für alle Schichten ein gewisser Grad an Segregation vorliegen, da für eine 2D Schicht von oktylierten Stickstoffatomen ein Wert der Ladungsdichte von  $0.05 \text{ nmol/cm}^2$  berechnet wurde. Dieser wird durch die erhaltenen Werte der kationischen Gruppen aller Schichten weit übertroffen. Dies hat zur Folge, dass für alle Schichten auch ein gewisser Grad an konformationeller Freiheit vorliegen sollte, der die Hauptvoraussetzung für eine biozide Wirkung über den Membranpenetrationsmechanismus ist (siehe 2.2.3). Im Gegensatz dazu kann eine Unterscheidung der Wirksamkeit über den Kationensubstitutionsmechanismus zwischen den einzelnen Additiven gemacht werden. Lediglich die Schicht mit dem Additiv #14 besitzt mit  $4 \cdot 10^{15} \text{ Ladungen/cm}^2$  nahezu die in der Literatur<sup>[48]</sup> als Mindestvoraussetzung geforderte Ladungsdichte von  $5 \cdot 10^{15} \text{ Ladungen/cm}^2$ . Dies bedeutet, dass über die Wirksamkeit der unterschiedlichen Schichten in Bezug auf die Abtötung der Bakterien eine Einschätzung des Wirkmechanismus von PqDMAEMA vorgenommen werden kann.

Quantitativ können die Aussagen des Ammoniumnachweises über Farbstoffbindung auch durch die Zetapotentialergebnisse belegt werden. Die Schicht mit Additiv #14 besitzt bei pH-Werten, die kleiner als 7 sind, höhere Absolutwerte als die Schichten mit #17 und #18. Jedoch ist zu beachten, dass die Schichten mit den Polymeren #17 und #18 im Gegensatz zu #14 keinen IEP besitzen. Dies könnte

darauf hindeuten, dass bei den Schichten mit den Additiven #17 und #18 eine vollständige Bedeckung des PBMA mit dem Additiv vorliegt. Hier ist erneut ein Einfluss des Blockverhältnisses des Additivs zu erkennen. Die Polymere #17 und #18 besitzen 75 % beziehungsweise 69 % des aktiven Teils PqDMAEMA. Hingegen enthält das Additiv #14 nur 63 % des bioziden Blockes.

Alle Ergebnisse zusammenfassend kann gesagt werden, dass Schichten mit dem Additiv #14 PBA-*b*-PqDMAEMA einen höheren bakteriziden Effekt haben sollten, wenn das Biozid über den Kationensubstitutionsmechanismus agiert, da hier eine höhere Ladungsdichte nachgewiesen werden konnte. Im Gegensatz dazu sollten die Schichten mit Additiv #17 eher geeignet sein, um durch die Penetration der Zellmembran Bakterien erfolgreich zu töten. Die Schichten mit Additiv #18 wurden für mikrobiologische Untersuchungen nicht verwendet.

Abschließend wurden die Schichten mit Additiv #14 PBA-*b*-PqDMAEMA zusätzlich auf ihre Stabilität untersucht. Hier konnte durch die Zunahme der Kontaktwinkelhystese und die Abnahme an kationischen Gruppen durch den quantitativen Ammoniumnachweis gesehen werden, dass ein gewisser Anteil des Additivs nach 18 h Lagerung in Puffer bei 37 °C verloren geht. Im Gegensatz dazu blieb der Verlauf des Zetapotentials jedoch nahezu gleich. Dies kann auf die Empfindlichkeit dieser Methode zurückgeführt werden, die nur die Ladung an der obersten Scherebene nachweist. Diese ist durch das Herauswaschen des Additivs weniger betroffen als beispielsweise die Anbindung des anionischen Farbstoffes an jede einzelne Ladung der Polymerketten. Interessanterweise weisen die Zetapotentiale der Schichten mit #14 nach den Stabilitätstests keinen IEP mehr auf und ähneln dem Verlauf, der dem für die Schichten mit #17 und #18 vor dem Stabilitätstest entspricht. Auch die Ladungsdichte der Schicht mit #14, die über den quantitativen Ammoniumnachweis bestimmt wurde, entspricht einem Wert, der denen der Schichten mit #17 und #18 vor dem Stabilitätstest vergleichbar ist. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass das Additiv #14 nur insoweit ausgewaschen wurde, bis ein Gleichgewicht erreicht wurde, das mit den Additiven #17 und #18 bereits direkt nach der Präparation erreicht war. Dies ließe sich allerdings nur durch die vollständige Stabilität der Schichten mit den Additiven #17 und #18 beweisen. Diese Versuche wurden jedoch nicht durchgeführt. Insgesamt ist aber auch noch zu betonen, dass die Funktionalisierung der PBMA-Schichten mit Additiv #14 zwar nicht stabil war, allerdings sehr drastische Bedingungen gewählt wurden. Die Verwendung einer Temperatur von 37 °C ist insoweit auch nachteilig, dass diese oberhalb der Glasübergangstemperatur von PBMA liegt. Es kommt somit zu einer Aufweichung der Bulkkomponente, was ein Herauswaschen des Additivs begünstigt. Die Stabilität bei Raumtemperatur ist somit durch die durchgeführten Versuche nicht einschätzbar.

Um die vollständige Segregation der unterschiedlichen Additive PBA-*b*-PqDMAEMA in PBMA bewerten zu können und die Schichten ebenfalls auf ihre Funktionalität zu testen, wurden mikrobiologische Experimente durchgeführt. Dabei war zunächst am auffälligsten, dass die gramnegativen Bakterien *P. aeruginosa* und *E. coli* nicht an die als Referenzoberfläche verwendete reine PBMA-Schicht adsorbierten. Dies konnte sowohl mit LIVE/DEAD-Färbungen als auch mit Kultivierungsversuchen belegt werden. Jedoch konnte durch die LIVE/DEAD-Färbung der Bakterien gezeigt werden, dass die Oberflächeneigenschaften der PBMA-Schicht durch die Zugabe der Additive #14



und #17 grundlegend verändert wurden. Zunächst einmal adhärerten *P. aeruginosa* Bakterien nun an die Oberfläche und dabei werden etwa 90 % dieser Bakterien membrangeschädigt. Dabei kann kein grundlegender Unterschied zwischen den Schichten mit Additiv #14 oder dem größeren Additiv #17 festgestellt werden. Auch ist kein Einfluss der Inkubationszeit auf den bakteriziden Effekt zu sehen (siehe Abbildung 113). Wird jedoch das gram-positive Bakterium *S. aureus* für die gleichen Versuche verwendet, so können andere Beobachtungen gemacht werden. Zum einen tritt ein zeitabhängiger bakterizider Effekt für die Schicht mit Additiv #14 auf, wohingegen Schichten mit Additiv #17 immer eine konstante bakterizide Wirkung von > 95 % aufweisen. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Effektivität der bakteriziden Wirkung zum einen vom verwendeten Stamm abhängt. Schichten mit Additiv #17 haben gegen das gram-negative Bakterium *P. aeruginosa* mit ~ 92 % bakterizider Wirkung eine etwas geringere Effektivität als gegen das gram-positive Bakterium *S. aureus* (> 95 %). Dies kann vor allem durch den unterschiedlichen Aufbau der Zellwände erklärt werden (siehe Abbildung 6). Zum anderen zeigen die Ergebnisse aber auch, dass Schichten mit dem größeren Additiv #17 zumindest für *S. aureus* eine höher bakterizide Wirkung besitzen als Schichten mit Additiv #14.

Die LIVE/DEAD-Färbung von Bakterien ist eine schnelle und effektive Methode, um die Zellwandintegrität von Bakterien einschätzen zu können. Jedoch kann nicht eindeutig gesagt werden, dass Bakterien, die rot eingefärbt sind und damit als tot angesehen werden, wirklich abgetötet wurden. Es könnte sein, dass diese dennoch immer noch zur Zellteilung befähigt sind. Daher wurden ergänzende Versuche zur Rekultivierbarkeit der Bakterien durchgeführt. Hier konnte der bakterizide Effekt jedoch nur für das Bakterium *S. aureus* berechnet werden, da die PBMA-Schichten als Referenz ohne bakterizide Wirkung dienen und die gram-negativen Bakterien nicht an diese Oberflächen adhäreren. Abbildung 140 zeigt, dass mit diesen Versuchen, ähnlich wie bei den LIVE/DEAD-Färbungen, die Zeitabhängigkeit des bakteriziden Effektes für Schichten mit Additiv #14 wesentlich stärker ausgeprägt ist als für Schichten mit dem größeren Additiv #17. Gleichzeitig ist die bakterizide Wirkung für die Schichten mit Additiv #17 bei gleicher Inkubationszeit immer höher als die der Schichten mit Additiv #14.

Betrachtet man ergänzend auch noch die Ergebnisse des Spatelversuches, so kann nur für die Schichten mit Additiv #17 einer Reduzierung der Zahl der ungeschädigten *S. aureus* Bakterien in der überstehenden Lösung nachgewiesen werden. Dies könnte auf das Herauswaschen des Additivs in die überstehende Lösung zurückgeführt werden. Da über die LIVE/DEAD-Färbung keine erhöhte Anzahl an Bakterien mit längerer Inkubationszeit nachgewiesen werden konnte, sollte es nahe liegen, dass das Additiv #17 in die überstehende Lösung diffundiert und hier die planktonischen Bakterien schädigt. Jedoch ist zu beachten, dass dieser Effekt der Membranschädigung der planktonischen Zellen nicht für Schichten mit dem Additiv #14 beobachtet wurde. Gleichzeitig wurde für #14 über Stabilitätstests ein Herauswaschen dieses Additivs bewiesen (es erfolgte keine entsprechende Untersuchung für Additiv #17). Daher müssen zur eindeutigen Erklärung weitere, detailliertere Versuche in Bezug auf Stabilität und Auswaschung der Additive durchgeführt werden.

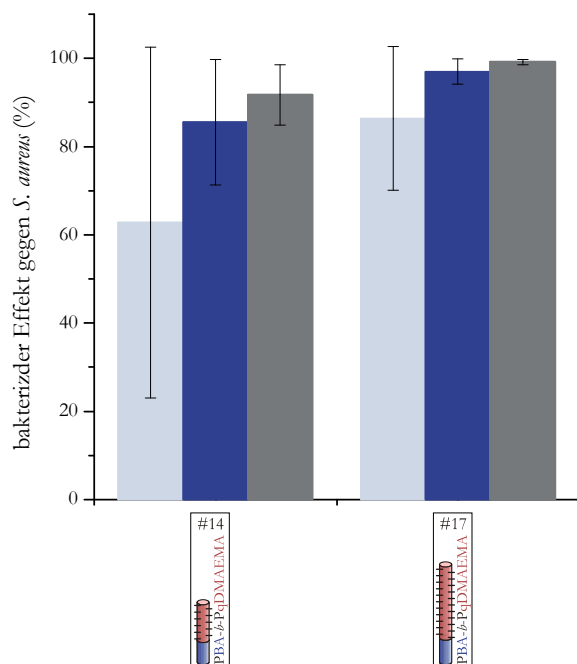


Abbildung 140. Bakterizider Effekt gegen *S. aureus* in Abhängigkeit von der Inkubationszeit über Auszählungen von koloniebildenden Einheiten für oberflächensegregierte PBMA-Schichten mit 5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) oder 5 Gew.-% #17 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$  g/mol, 75 % PDMAEMA) als Additiv: ■ 0.5 h; ■ 1 h; ■ 2 h Inkubationszeit ( $n=3$ ).

Insgesamt kann aber gesagt werden, dass Schichten mit Additiv #14 PBA-*b*-PqDMAEMA auch eine hohe bakterizide Wirkung ausüben und daher die Beschichtungsmethode eine oberflächensegregierte Struktur erzeugt. Allerdings waren Schichten mit Additiv #17 wesentlich effektiver, was nahe legt, dass insgesamt eine nahezu vollständige Oberflächensegregation vorliegt. Ansonsten wären keine Unterschiede zwischen den Schichten mit den unterschiedlichen Additiven gefunden worden. Unter Berücksichtigung der oben getroffenen Aussagen (siehe Seite 220) kann geschlossen werden, dass der Wirkmechanismus von PqDMAEMA hauptsächlich in der Membranpenetration des hydrophoben Teils des Polymers begründet liegt. Ähnliche Schlüsse wurden bereits in der Literatur gezogen.<sup>[174, 175]</sup> Auch hier wurde eine höhere bakterizide Wirkung mit Vergrößerung der Molmassen der aktiven Komponente beschrieben. Dennoch ist zu betonen, dass hier die Diskrepanz besteht, dass in einer anderen Literatur beschrieben wurde, dass die Kettenlänge der aktiven Polymere mindestens 75 nm sein muss, um eine Zellmembran effektiv zu penetrieren.<sup>[48]</sup> Die hier verwendeten Polymere besitzen jedoch eine zu niedrige Molmasse um selbst bei vollständiger Oberflächensegregation eine solche Reichweite aufweisen zu können (der PqDMAEMA-Block des Additivs #17 ist gestreckt ca. 58 nm lang). Dies legt nahe, dass auch der Wirkmechanismus über die Membranpenetration an sich noch nicht vollständig geklärt ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die verwendete Methode der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung oberflächensegregierte Schichten erhalten werden konnten, die eine bakterizide Wirkung sowohl gegen gram-negative wie auch gram-positive Bakterien ausüben. Die durchgeführten Versuche legen dabei nahe, dass der Wirkmechanismus von hydrophob quarternierten Amino-Verbindungen auf einem Zellmembranpenetrationsmechanismus beruht.

### 6.3.2.3 Gemischte Beschichtungen

Eine Beschichtung, die gleichzeitig temperaturschaltbare Eigenschaften durch PBA-*b*-PNIPAAm und biozide Eigenschaften durch PBA-*b*-PqDMAEMA besitzt, war über die Postfunktionalisierungsmethode des Adsorption/Entrapment-Prozesses nicht zugänglich. Auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeiten der beiden Blockcopolymere mussten unterschiedliche Funktionalisierungslösungen (ohne beziehungsweise unter Zugabe von Salz) verwendet werden. Dies machte es nicht möglich, beide Blockcopolymere gleichmäßig über diesen Prozess auf eine Oberfläche aufzubringen. Jedoch wurden zur Schichtenpräparation durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung exakt die gleichen Bedingungen für das temperaturschaltbare und das biozide Additiv erfolgreich verwendet. Daher bietet die Methode der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung den Zugang zu einer gemischten Oberfläche, von der erhofft wird, dass sie gleichzeitig biozide sowie selbstreinigende Eigenschaften besitzt. Es wurden zwei Kombinationen von Additiven verwendet: das biozide Polymer #14 PBA-*b*-PqDMAEMA wurde dabei konstant gehalten, wohingegen einmal das kleinere #4 PBA-*b*-PNIPAAm und einmal das größere #2 PBA-*b*-PNIPAAm als temperatur-schaltbare Komponente verwendet wurde.

Zunächst wurden die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Schichten auch mit Hinblick auf deren Anreicherung und Segregation auf der Luftseite der PBMA-Schicht charakterisiert. Dabei konnte über die ATR-IR-Spektroskopie gesehen werden, dass für eine gemischte Beschichtung mit #14 und dem kleineren temperaturschaltbaren Additiv #4 weniger Amid-Gruppen auf der Luftseite nachweisbar waren als für die entsprechende Schicht, in der nur #4 enthalten ist (siehe 5.3.3.1). Jedoch ist hier zu beachten, dass für die jeweils reine Komponente 5 Gew.-% an Additiv verwendet wurden, wohingegen für die gemischten Oberflächen jeweils 2.5 Gew.-% an #14 PBA-*b*-PqDMAEMA und 2.5 Gew.-% an #4 oder #2 PBA-*b*-PNIPAAm verwendet wurden. Daher kann die geringere Menge an PNIPAAm auf der Luftseite der gemischten Beschichtung auf den geringeren Anteil an Additiv zurückgeführt werden. Diese Abhängigkeit von der Menge an zugegebenem Additiv unterstreicht nochmals, dass die Migration des Additivs #4 PBA-*b*-PNIPAAm zur Luftseite der Schicht hin selektiv ist. Im Gegensatz dazu konnte auf der Luftseite der gemischten Schicht mit #2 PBA-*b*-PNIPAAm ein vergleichbarer Anteil an Amid-Gruppen auf der Luftseite nachgewiesen werden wie der für die reine Schicht mit ausschließlich #2 als Additiv. Es konnte aber hier auch für die reine Schicht mit 5 Gew.-% #2 ein großer Anteil an Amid-Gruppen auf der Glasseite identifiziert werden. Dieser Anteil ist für die gemischten Schichten jedoch reduziert. Dies bedeutet, dass die Zugabe des bioziden Additivs #14 zu dem System mit #2 eine Verbesserung der selektiven Migration des NIPAAm-haltigen Polymers zur Luftseite hin bewirkt.

Die „sessile drop“ Kontaktwinkelmessungen der gemischten Beschichtungen ergeben die gleichen Kontaktwinkel um 42° für beide gemischten Beschichtungen. Dies bedeutet, dass mit dieser Methode kein Unterschied der Schichteigenschaften in Abhängigkeit von der Molmasse des temperatur-schaltbaren Additivs nachgewiesen werden konnte. Insgesamt kann aber für beide gemischten Beschichtungen ein jeweils niedrigerer Kontaktwinkel erhalten werden als durch die Zugabe eines einzelnen Additivs bewirkt wird. Dies deutet auf einen synergistischen Effekt der beiden Additive, der allerdings nicht näher

untersucht wurde. Die Kontaktwinkelhysteresen zeigen ein unerwartetes Verhalten. Obwohl über die ATR-IR-Spektroskopie nur wenig Amid-Gruppen auf den Glasseiten der gemischten Beschichtungen nachgewiesen wurden, können sehr hohe Hysteresen auf eben diesen Seiten gemessen werden. Da über die ATR-IR-Spektroskopie lediglich die Anhäufung des NIPAAm-haltigen Polymers nachgewiesen werden kann, könnte diese Hysterese auf das Vorhandensein von Additiv #14 PBA-*b*-PqDMAEMA auf der Glasseite hindeuten. Allerdings zeigte die alleinige Zugabe dieses Additivs zu PBMA auf der Glasseite eine niedrigere Hysterese, die vergleichbar zu reinem PBMA ist.

Über die Methode des „captive bubble“ Kontaktwinkels konnten eindeutige Unterschiede zwischen den gemischten Beschichtungen mit dem kleinen #4 und dem großen #2 PBA-*b*-PNIPAAm gesehen werden. Im Vergleich zur „sessile drop“ Methode können die hydrophilen Teile der Additive, also vor allem die PNIPAAm-Ketten, in Wasser zu einem Gleichgewichtszustand quellen. Bei 20 °C weist die gemischte Oberfläche mit dem kleinen Additiv #4 PBA-*b*-PNIPAAm einen niedrigeren Kontaktwinkel auf als die Schicht, die nur #4 enthält. Selbst wenn die PNIPAAm-Ketten dieses Additivs vollständig quellen, sind sie also nicht in der Lage die Oberflächeneigenschaften der Schicht zu dominieren. Da ein anderer Kontaktwinkel erhalten wird als der, der für das reine #4 NIPAAm-haltige Polymer gemessen wird, muss das Additiv #14 PBA-*b*-PqDMAEMA Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften nehmen. Insgesamt ist der Kontaktwinkel der gemischten Oberfläche wie bei den „sessile drop“ Messungen hydrophiler als der, der für Schichten mit den Einzelkomponenten erhalten wurde. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen kann für die gemischte Oberfläche mit dem größeren Additiv #2 PBA-*b*-PNIPAAm der gleiche Kontaktwinkel erhalten werden, den auch eine Schicht mit nur #2 PBA-*b*-PNIPAAm als alleiniges Additiv aufweist. Dies bedeutet einerseits, dass PNIPAAm diese Oberfläche bei 20 °C komplett, wie gewünscht dominiert. Zum anderen kann dies aber auch als direkter Beweis gesehen werden, dass das Additiv PBA-*b*-PNIPAAm vollständig oberflächensegregriert. Der komplette PNIPAAm-Block muss frei beweglich an der Oberfläche vorliegen, da eine Abhängigkeit der Oberflächeneigenschaften von der Molmasse des PNIPAAm-Blockes beobachtet wird. Aus den Ergebnisse des Kapitels 6.3.2.1 konnte diese Tatsache, dass keine Verschlaufungen des PNIPAAm-Blockes in der obersten PBMA-Schicht vorliegen, nur indirekt gezeigt werden.

Durch Vermessungen der gemischten Oberfläche bei 40 °C und bei 20 °C konnte gezeigt werden, dass diese einen höheren Kontaktwinkel bei höherer Temperatur aufweisen als bei niedriger. Interessanterweise weist die Oberfläche mit #14 PBA-*b*-PqDMAEMA genau die gleiche Eigenschaft auf (wohingegen reines PBMA einen niedrigeren Kontaktwinkel bei 40 °C besitzt als bei 20 °C). Dies bedeutet, dass die Kontaktwinkeldifferenz bei unterschiedlichen Temperaturen nicht direkt auf die Schaltung von PNIPAAm zurückgeführt werden kann und somit keine Aussagen bezüglich der Schaltbarkeit getroffen werden können. Die Anwesenheit der geladenen PqDMAEMA-Ketten scheint einen großen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung zu Wasser auszuüben. Betont sei dennoch, dass die Differenz zwischen dem Kontaktwinkel bei 40 °C und 20 °C für die gemischte Oberfläche mit dem großen Additiv #2 PBA-*b*-PNIPAAm exakt gleich ist mit der, die für eine Schicht, die nur #2 enthält, erhalten wurde.

In Ergänzung zu den bisher diskutierten Methoden, die eher auf den Nachweis von PNIPAAm an der Luftseite der Beschichtung abzielten, wurden auch Charakterisierungen durchgeführt, die empfindlich für PqDMAEMA sind. So weisen die Ergebnisse des quantitativen Ammoniumgruppennachweises darauf hin, dass das Additiv #14 PBA-*b*-PqDMAEMA an sich nicht vollständig oberflächensegregiert ist. Es konnte die gleiche Dichte an kationischen Gruppen für die gemischten Oberflächen mit 2.5 Gew.-% dieses Additivs gefunden werden wie für die Schicht, die 5 Gew.-% dieses Additivs enthält. Jedoch ist somit auch gezeigt, dass alle Oberflächen eine vergleichbare Anzahl an kationischen Gruppen besitzen, was für die bakterizide Wirkung der Oberflächen von großer Wichtigkeit ist.

Es stellte sich heraus, dass das entscheidende Experiment zur Charakterisierung der gemischten Oberflächen die temperaturabhängige Vermessung des Zetapotentials ist. Die gemischte Oberfläche mit dem kleinen NIPAAm-haltigen Additiv #4 weist dabei bei 25 °C einen Kurvenverlauf des Zetapotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert auf, der dem von PBMA ähnelt jedoch nach oben hin verschoben ist (siehe Abbildung 107). Dieses Verhalten ist weder typisch für eine Oberfläche, die von PNIPAAm dominiert wird noch für eine, bei der die Kationen des PqDMAEMAs die Oberflächenladung bestimmen. Eine Oberfläche, auf der das Polymer PNIPAAm aufgebracht ist, besitzt einen abschirmenden Effekt. Das heißt, dass die selektive Adsorption von Anionen, die normalerweise das Zetapotential von hydrophoben neutralen Polymeren wie PBMA bestimmt, durch die Anwesenheit des hydrophilen neutralen PNIPAAms verhindert wird. Dadurch nähert sich das Zetapotential unabhängig vom pH-Wert dem Absolutwert von Null, da weder Anionen noch Kationen an die Oberfläche adsorbieren.<sup>[176]</sup> Im Gegensatz dazu werden für eine Oberfläche mit PqDMAEMA hohe positive Absolutwerte des Zetapotentials über einen breiten pH-Bereich erwartet. Beides ist nicht der Fall. Auch verändert die Temperaturerhöhung auf 37 °C die Lage des Zetapotentials der gemischten Beschichtung mit dem kleinen #4 PBA-*b*-PNIPAAm nicht. Dies bedeutet, dass diese Oberfläche nicht in der Lage ist, die gewünschten Eigenschaftsänderungen aufzuweisen. Spezielle Mechanismen wie eine gezielte Wechselwirkung der PNIPAAm-Blöcke mit den PqDMAEMA-Blöcken, die für PNIPAAm und PAA bekannt sind<sup>[177]</sup>, können hier keine Erklärung sein, da (wie im nächsten Absatz dargelegt) für das größere PBA-*b*-PNIPAAm Additiv die gewünschten Eigenschaften erhalten wurden. Somit kann das Verhalten der gemischten Schicht mit #4 PBA-*b*-PNIPAAm nicht erklärt werden.

Die gemischte Oberfläche mit dem größeren #2 PBA-*b*-PNIPAAm weist dagegen bei 20 °C das oben beschriebene für PNIPAAm typische Zetapotential auf (siehe Abbildung 108). Durch die Zugabe von #2 PBA-*b*-PNIPAAm wird der Verlauf der Kurve für reines PBMA stark abgeflacht und nähert sich dem Absolutwert Null. Erhöht man die Temperatur auf 37 °C und vermisst das Zetapotential erneut, können drastische Eigenschaftsänderungen der Oberfläche beobachtet werden. Es liegen positive Absolutwerte des Zetapotentials bis zu einem IEP um einen pH-Wert von 8 vor. Dieses Verhalten ist nahezu vergleichbar zu dem für die Oberfläche mit reinem #14 PBA-*b*-PqDMAEMA als Additiv. In diesem Fall der gemischten Oberfläche mit #14 PBA-*b*-PqDMAEMA und #2 PBA-*b*-PNIPAAm können somit die geforderten Eigenschaftsänderungen durch Temperaturveränderung erzielt werden, die dazu führen sollen, dass die Oberfläche gleichzeitig biozide und selbstreinigende Wirkung besitzt (siehe

Abbildung 14). Man kann also schlussfolgern, dass das Verhältnis der Blocklängen der unterschiedlichen bioziden und temperatur-schaltbaren Additive der entscheidende Faktor ist, um solche Eigenschaftsänderungen zu erhalten.

Abschließend wurden mikrobiologische Experimente durchgeführt, um die postulierten bioziden und selbstreinigenden Eigenschaften der gemischten Oberflächen zu testen. Dabei konnte durch die LIVE/DEAD-Färbung der Bakterien gezeigt werden, dass beide gemischten Oberflächen eine ebenso hohe bakterizide Wirkung gegen *S. aureus* von > 97 % bei 37 °C aufweisen wie die reine Oberfläche mit #14 PBA-*b*-PqDMAEMA bei 25 °C. Jedoch muss hier betont werden, dass die Anzahl der geschädigten *S. aureus* Zellen auf der Referenzoberfläche, die aus reinem PBMA besteht, ungewöhnlich hoch ist (~ 66 % sind rot gefärbt). Dennoch ist die Anzahl der rot gefärbten Zellen für die gemischten Schichten eindeutig höher, was auf einen Beitrag des PqDMAEMAs schließen lässt. Zudem ist kein Unterschied zwischen den beiden gemischten Beschichtungen mit #4 oder #2 PBA-*b*-PNIPAAm zu erkennen. Dies ist insoweit zu erwarten, als dass die PNIPAAm-Ketten während der Adhäsion von *S. aureus* bei 37 °C kollabiert sein sollten und somit wenig Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften nehmen sollten. Wobei hier zu betonen ist, dass eben dieser Vorgang des Kollabierens durch die Zetapotentialmessungen der gemischten Oberfläche mit dem kleinen #4 PBA-*b*-PNIPAAm nicht gezeigt werden konnte. Da jedoch ein fluktuierendes Verhalten der mobilen Polymere an der Oberfläche naheliegt, könnte es sein, dass die biozide Komponente PqDMAEMA zeitweilig an die Oberfläche gelangt und ihre bakterizide Wirkung ausüben kann. Dieses zeitabhängige Verhalten, ebenso wie der Einfluss, den ein sich näherndes netto negativ geladenes Bakterium auf die Oberfläche besitzt, können aber nicht mit einer im stationären Zustand vorgenommenen Messung des Zetapotentials erkannt werden.

Ebenso wurde der selbstreinigende Effekt der Oberflächen durch die Auszählung der mit dem LIVE/DEAD-Farbstoff gefärbten Bakterien mikroskopisch bestimmt. Dazu ist in Abbildung 141 die prozentuale Zellzahl immer relativ zu der jeweiligen ungespülten Oberfläche aufgetragen. Mit Hilfe dieser Auftragung kann erkannt werden, dass durch einen Spülschritt bei 37 °C unter geringen Scherkräften auf einem Kipptisch bereits mehr als die Hälfte der Bakterien für die gemischten Oberflächen abgelöst wurden. Dagegen verbleibt der Großteil der Bakterien trotz Spülen mit Puffer auf der Referenzoberfläche PBMA. Dies zeigt, dass die Oberflächeneigenschaften von PBMA durch die Zugabe der Additive drastisch verändert wurden. Spült man die Schichten unter gleichen Bedingungen (Kipptisch mit gleichem Neigungswinkel), jedoch bei 20 °C, so gibt man PNIPAAm die Möglichkeit, zu quellen. Hier kann der Trend beobachtet werden, dass nur für gemischte Oberfläche mit dem großen temperatur-schaltbaren Additiv #2 PBA-*b*-PNIPAAm noch mehr Bakterien abgelöst werden als es durch den reinen Spülschritt bei 37 °C der Fall war. Insgesamt kann dies nur als ein Trend bezeichnet werden, da der experimentelle Fehler sehr gering ist. Diese Tatsache spiegelt sich vor allem in dem großen Fehlerbalken beim Schritt „Spülen bei 37 °C“ für diese Oberfläche wider. Die Größe des Fehlerbalkens legt nahe, dass bei der Durchführung Temperaturschwankungen stattgefunden haben, die dazu geführt haben, dass einige PNIPAAm-Ketten trotzdem kurzzeitig quollen. Obwohl es sich bei den gezeigten Ergebnissen um eine

Dreifachbestimmung handelt, sind weitere Versuche nötig, um den gesehenen Trend endgültig zu beweisen.

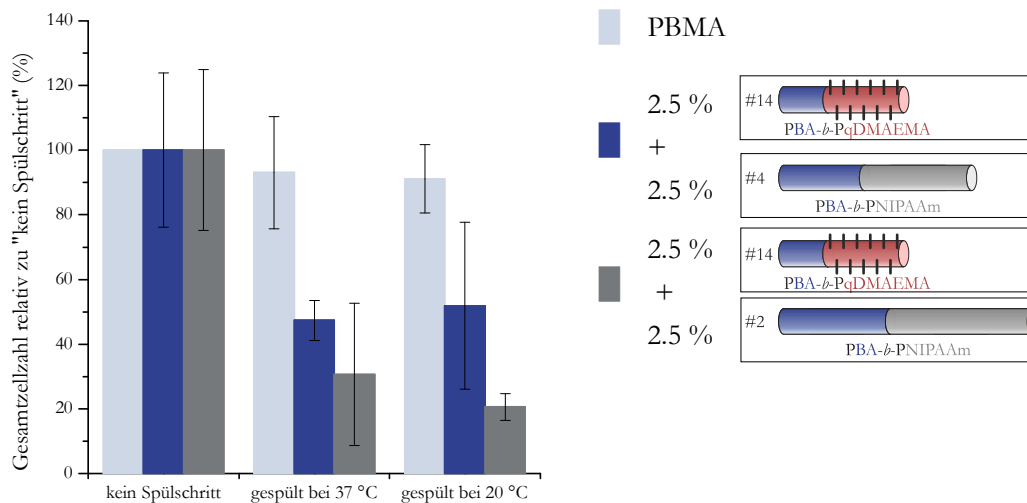


Abbildung 141. Selbstreinigende Wirkung über die prozentuale Gesamtzellzahl bestimmt über LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für gemischte oberflächensegregierte PBMA-Schichten: ■ PBMA; ■ PBMA mit 2.5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$  g/mol, 63 % PDMAEMA) und 2.5 Gew.-% #4 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$  g/mol, 57 % PNIPAAm); ■ PBMA mit 2.5 Gew.-% #14 PBA-*b*-PqDMAEMA und #2 PBA-*b*-PNIPAAm ( $M_n = 49\,800$  g/mol, 57 % PNIPAAm) als Additive.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die richtige Kombination einer bioziden und einer temperatur-schaltbaren Komponente, die vor allem durch das Molmassenverhältnis der Komponenten bestimmt wird, eine Oberfläche erhalten werden konnte, die aus chemisch-physikalischer Sicht vollkommen andere Eigenschaften bei 20 °C und 37 °C besitzt. Die mikrobiologischen Experimente zeigen, dass diese Oberfläche eine hohe bakterizide Wirkung gegen *S. aureus* ausübt und dass ein Trend der selbstreinigenden Wirkung durch Temperaturschaltung gefunden werden kann.

### 6.3.3 Vergleichende Betrachtung der Beschichtungsverfahren

#### 6.3.3.1 Schaltbare Beschichtungen

Ein Vergleich der Verfahren über den Postfunktionalisierungsansatz des Adsorption/Entrapments und des direkten Beschichtungsansatzes über sequentielle Lösungsmittelverdampfung ist insoweit sinnvoll, als dass es Ziel dieser Arbeit war, über beide Methoden funktionale Oberfläche zu erhalten, die vergleichbare Eigenschaften besitzen. Auch wenn die schaltbaren Oberflächen an sich nicht weiter mikrobiologisch auf ihre Antibiofouling-Aktivität untersucht wurden, so konnten Ergebnisse am Lehrstuhl Ulbricht in Kooperation mit dem IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH (Institut an der Universität Duisburg-Essen, Mülheim an der Ruhr, Deutschland) zeigen, dass auf Basis durch Oszillation der Temperatur (siehe Abbildung 13) die Möglichkeit besteht, die Besiedlung dieser Oberflächen mit Mikroorganismen zu reduzieren. Daher wird davon ausgegangen, dass die in dieser Arbeit präparierten Schichten ebenfalls ein hohes Potential aufweisen, die Biofilmbildung und somit letztendlich Biofouling zu verhindern. Es wurden Wege aufgezeigt, zum einen bereits existierende polymere Substrate nachträglich zu imprägnieren oder aber Substrate direkt mit einer

oberflächensegregierten Beschichtung zu schützen. Dabei sollte davon ausgegangen werden, dass die Methode des Adsorptions/Entrapments als „grafting to“ Ansatz eine weniger dichte Funktionalisierung erzielen sollte als die direkte Methode der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung. Diese Vermutung kann durch den Vergleich der „captive bubble“ Kontaktwinkel der unterschiedlichen Beschichtungen nicht bestätigt werden. Ein PSf-Film mit einem Ausgangskontaktwinkel von etwa  $80^\circ$  konnte durch Adsorption/Entrapment von #4 PBA-*b*-PNIPAAm hydrophil funktionalisiert werden, so dass der Kontaktwinkel der Schicht etwa  $53^\circ$  beträgt. Nach Verwendung des kleineren Funktionalisierungsagenses #6 PBA-*b*-PNIPAAm konnte ein Kontaktwinkel des funktionalisierten PSf-Films von ca.  $49^\circ$  gemessen werden. Betrachtet man die Methode der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung, so wurde hier PBMA als Ausgangssubstrat und Referenz verwendet, das mit einem „captive bubble“ Kontaktwinkel von etwa  $78^\circ$  vergleichbare Benetzungseigenschaften wie PSf besitzt. Die Oberflächensegregation von #4 PBA-*b*-PNIPAAm führte zu einer Reduzierung des Kontaktwinkels auf etwa  $56^\circ$ . Im Gegensatz dazu konnte unter Verwendung des kleineren Additivs #6 PBA-*b*-PNIPAAm sogar ein Kontaktwinkel von ca.  $47^\circ$  gemessen werden. Dies bedeutet, dass die erzielte Hydrophilierung des Ausgangsmaterials für beide Methoden die gleiche ist. Beide Methoden weisen für das Blockcopolymer #6 einen leicht niedrigeren Kontaktwinkel auf, jedoch konnte interessanterweise für beide Beschichtungsmethoden das Polymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm als das jeweilige optimale Polymer identifiziert werden.

Somit konnten in dieser Arbeit zwei Methoden etabliert werden, die von der Präparation her vollkommen unterschiedlich sind, jedoch im Endeffekt das gleiche Ergebnis im Sinne der Oberflächeneigenschaften liefern. Dabei lieferte das Polymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm sowohl eine stabile, wie auch reversibel schaltbare Funktionalisierung. Insgesamt konnte die benötigte Menge dieses Blockcopolymers für die unterschiedlichen Beschichtungsmethoden auch gering gehalten werden. Für den Adsorptions/Entrapment-Prozess ist eine Konzentration dieses Polymers in der Funktionalisierungslösung von 0.1 g/L ausreichend. Bei der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung werden 5 Gew.-% des Additivs in Bezug auf die Gesamtschicht benötigt.

Dennoch ist zu betonen, dass für die Präparation von gemischten Beschichtungen mit bioziden und temperatur-schaltbaren Eigenschaften das Polymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm unter den hier verwendeten Bedingungen nicht geeignet ist. Dies liegt jedoch nicht an den Eigenschaften des Polymers selber, sondern an dem zu kurzen funktionalen PNIPAAm-Block im Verhältnis zum bioziden PqDMAEMA-Block in #14 PBA-*b*-PqDMAEMA. Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse könnte mit einem kleineren bioziden Blockcopolymer auch mit dem Polymer #4 PBA-*b*-PNIPAAm eine gemischte Oberfläche mit selbstreinigender Wirkung erzielt werden. Dabei ist jedoch bei der Absenkung der Molmasse des PqDMAEMA-Blockes der Verlust an biozider Effektivität zu bedenken.

### 6.3.3.2 Biozide Beschichtung

Ebenso wie in 6.3.3.1 beschrieben, war es das Ziel dieser Arbeit über unterschiedliche Beschichtungsmethoden, Oberflächen biozide Eigenschaften zu verleihen. Dabei lag der Fokus vor allem



auf der Stabilität der Immobilisierung der bioziden Komponente an der jeweiligen Oberfläche. Dazu ist zu sagen, dass beide Stabilitätstests unter den jeweiligen Bedingungen zeigten, dass sowohl die Funktionalisierung von PSf-Filmen über den Adsorptions/Entrapment-Prozess als auch die Schichten, die über sequentielle Lösungsmittelverdampfung hergestellt wurden, nur teilweise stabil waren. Dies kann vor allem auf die hohe Löslichkeit der Polymere PBA-*b*-PDMAEMA<sub>q</sub> in Wasser zurückgeführt werden. Interessanterweise konnte während der Optimierung des Adsorptions/Entrapment-Prozesses beobachtet werden, dass die Löslichkeit der unterschiedlichen PBA-*b*-PDMAEMA<sub>q</sub> in 25 Vol.-% DMAc unter Salzzugabe stark von ihrer Molmasse abhängt. Im Gegensatz dazu ist die Löslichkeit in der für die sequentielle Verdampfung benötigten Mischung aus Lösungsmittel durch die Art der Quarternierung bestimmt. Die methylierten Blockcopolymere PBA-*b*-PmDMAEMA sind in der Mischung aus 58.2 Vol.-% EtOAc, 38.8 Vol.-% *n*-PrOH und 3 Vol.-% Wasser nicht löslich. Alleine an dieser Beobachtung kann gesehen werden, dass gerade die oktylierten und methylierten Polymere komplexe amphiphile Eigenschaften besitzen, die schwer vorhersagbar sind.

Wie bereits in 6.3.3.1 dargelegt, wird für den Adsorptions/Entrapment-Prozess insgesamt ein niedrigerer Funktionalisierungsgrad von PSf erwartet als der einer vergleichbaren PBMA-Schicht, die über sequentielle Lösungsmittelverdampfung hergestellt wurde. In dem hier betrachteten Fall der bioziden Beschichtungen kann dies durch die Ergebnisse des quantitativen Ammoniumgruppennachweises bestätigt werden. Für einen PSf-Film, der mit #14 PBA-*b*-PqDMAEMA über den Adsorptions/Entrapment-Prozess funktionalisiert wurde, kann eine Dichte an Kationen von  $1.4 \text{ nmol/cm}^2 \pm 0.1 \text{ nmol/cm}^2$  nachgewiesen werden. Die Dichte der entsprechenden oberflächensegregierten Schicht mit #14 PBA-*b*-PqDMAEMA liegt bei  $6.7 \text{ nmol/cm}^2 \pm 0.2 \text{ nmol/cm}^2$ . Die Tatsache, warum solche drastischen Unterschiede in den Funktionalisierungsgraden der unterschiedlichen Beschichtungsmethoden für die bioziden Polymere gefunden wurden, jedoch nicht für die temperatur-schaltbaren, liegt darin begründet, dass das biozide Polymer geladen ist. Für den Adsorptions/Entrapment-Prozess wird für ein bereits adsorbiertes PBA-*b*-PqDMAEMA an der Oberfläche auf Grund elektrostatischer Repulsion eine wesentlich weitreichendere Abstoßung erwartet als für das entsprechende PBA-*b*-PNIPAAm. Im letzteren Fall wird lediglich die sterische Abschirmung des Oberflächenplatzes eine Rolle spielen, die weniger weitreichend ist. Bei der gleichen Betrachtung der Beschichtungen über die sequentielle Lösungsmittelverdampfung spielen zusätzliche Faktoren wie die Löslichkeitsenthalpie und die Molmasse des Additivs eine Rolle. Diese dominieren den Prozess insoweit, dass die zwar immer noch vorhandenen repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen des bioziden Additivs PBA-*b*-PqDMAEMA eine untergeordnete Rolle spielen und somit ein höherer Funktionalisierungsgrad erreicht werden kann.

Erstaunlich ist jedoch, dass der IEP für beide unterschiedlichen Beschichtungen für das Polymer #14 PBA-*b*-PqDMAEMA bei einem pH-Wert um 9 liegt. Dies könnte bedeuten, dass nach außen hin die Oberflächen nahezu gleich erscheinen. Dies kann durch die Betrachtung des bakteriziden Effekts gegen *S. aureus* jedoch nicht bestätigt werden. Auch hier ist der niedrigere Funktionalisierungsgrad durch den Adsorptions/Entrapment-Prozess zu erkennen. Nach 2 h Inkubationszeit kann für die über den

Adsorptions/Entrapment-Prozess funktionalisierten Filme mit #14 PBA-*b*-PqDMAEMA ein bakterizider Effekt von 86 % über die LIVE/DEAD-Färbung und von 87 % über die KBE-Auszählung gefunden werden. Die entsprechenden oberflächensegregierten Schichten mit #14 wiesen über LIVE/DEAD-Färbung einen Effekt von 96 % und über die Auszählung der KBE von 92 % auf.

Insgesamt ist jedoch zu beachten, dass für die Methode der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung das Polymer #17 PBA-*b*-PqDMAEMA als optimales Additiv identifiziert wurde. Beschichtungen mit diesem Additiv weisen die höchsten bakteriziden Effekte auf. Für den Adsorptions/Entrapment-Prozess erscheint dieses Polymer aber als weniger geeignet.

Es ist somit für die bioziden Beschichtungen festzustellen, dass hier je nach Beschichtungsmethode unterschiedliche Ergebnisse erzielt werden konnten. Je nach Beschichtungsansatz konnten unterschiedliche Polymereigenschaften wie Molmasse, Blockverhältnis und Art der Quarternierung identifiziert werden, die eine erfolgreiche Funktionalisierung steuern.

# 7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die erfolgreiche und lebende ATRP von PBA durchgeführt, die jedoch unter Kettentransfernebenreaktionen mit dem verwendeten Liganden PMDETA leidet. Die ATRP von NIPAAm hingegen wies nur Charakteristika einer kontrollierten, aber nicht die einer lebenden Polymerisation auf. Die ATRP von DMAEMA wurde zwar optimiert, jedoch ist sie bisher noch nicht vollständig reproduzierbar. Gerade hier wären weitere Untersuchungen nötig, um einschätzen zu können, ob es sich dabei um eine lebende Polymerisation handelt. Insgesamt konnten dennoch Block- und auch Pfropfcopolymere gezielt synthetisiert werden.

In Summe stellte sich heraus, dass die Architektur der Blockcopolymere unter den in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen besser als die der Pfropfcopolymere zur Erreichung der gewünschten Effekte geeignet ist. Dies kann sowohl für den Postfunktionalisierungsansatz des Adsorption/Entrapments als auch für den direkten Beschichtungsansatz der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung verzeichnet werden.

Desweiteren konnte für die Funktionalisierung von PSf-Filmen mit PBA-*b*-PNIPAAm über den Adsorptions/Entrapment-Prozess gezeigt werden, dass erst ein PBA-Ankerblock mit einer Länge von 7 500 g/mol eine stabile Funktionalisierung ermöglicht. Den Filmen kann aber so eine stabile und schaltbare Funktionalisierung verliehen werden. Für die Funktionalisierung der PES-Filme konnten auf Grund des anderen Quellungsverhaltens und der höheren Hydrophilie andere Beobachtungen gemacht werden. Hier konnte vor allem ein Homopolymer PNIPAAm erfolgreich und stabil verankert werden. Die erfolgreiche Anwendung des Adsorptions/Entrapment-Prozesses auf kompliziertere Oberflächengeometrien wie MF-Membranen konnte in ersten Ansätzen in dieser Arbeit realisiert werden. Hier zeigen bereits weiterführende Arbeiten, dass durch die Funktionalisierung über Adsorption/Entrapment von PBA-*b*-PNIPAAm und auch PBA-*b*-PmDMAEMA eine drastische Erhöhung der Membranleistungsfähigkeit bei der Filtration von Nanopartikeln erzielt werden konnte.<sup>[167]</sup> Vor allem kann hier auch gesehen werden, dass die Poreninnenwände der Membranen erfolgreich durch diesen Prozess funktionalisiert werden können. Bisher wurden keine Untersuchungen der Antibiofouling-Aktivität der mit PNIPAAm-funktionalisierten Oberflächen durchgeführt. Jedoch erwiesen sich erste Versuche, mit einer Quarzkristallmikrowaage die temperaturabhängige Proteinadsorption und -desorption durch Schaltung der PNIPAAm-Ketten auf funktionalisierten Filmen zu verfolgen, als durchaus vielversprechend. Insgesamt ist ein aussichtsreicher Ansatz vorgestellt worden, um bereits vorhandenen polymeren Substraten nachträglich temperatur-responsive Eigenschaften zu verleihen.

Die Funktionalisierung von PSf-Filmen über den Adsorption/Entrapment-Prozess mit PBA-*b*-PDMAEMAq erwies sich als wesentlich komplexer als die vergleichbaren Experimente mit PBA-*b*-PNIPAAm. Es konnte gezeigt werden, dass in einer Lösung mit PBA-*b*-PDMAEMAq empfindliche Gleichgewichte herrschen, die durch Salzzugabe beeinflusst werden können. Es stellte sich heraus, dass die Strukturen der Polymere in Lösung durch unterschiedliche Quarternierung, welche eigentlich zur Bestimmung des Wirkmechanismus der bioziden Komponente verwendet wurde, völlig unterschiedlich sein können. Hier wären nähere Untersuchungen bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen und Oberflächenspannungsmessungen zur Bestimmung der Oberflächenaktivität dieser Polymere sinnvoll, um

einen tieferen Einblick in dieses komplexe Verhalten zu bekommen. Die Adsorption an PSf-Filme war zwar erfolgreich, jedoch war die Funktionalisierung nur teilweise stabil. Erste mikrobiologische Untersuchungen waren vielversprechend, da ein Film funktionalisiert mit PBA-*b*-PqDMAEMA gegen *S. aureus* einen bakteriziden Effekt zeigte. Mit dieser Beschichtungsmethode unter Verwendung einer Blockcopolymerarchitektur ist insgesamt eine Möglichkeit geschaffen worden, um den Wirkmechanismus der hydrophob quarternierten Amino-Verbindungen näher zu studieren. In weiteren Experimenten sollte jedoch vor allem beachtet werden, dass Kontrollen verwendet werden, die es zulassen, das Herauswaschen des Additivs zu beurteilen.

Desweiteren konnte ein Ansatz zur Darstellung oberflächensegregierter Schichten durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung realisiert werden. Dabei konnten die Hansen-Löslichkeitsparameter erfolgreich genutzt werden, um Vorhersagen über die selektive Löslichkeit der einzelnen Komponenten zu treffen. Dadurch wurde ein Zugang zu stabilen, temperatur-schaltbaren PBMA-Beschichtungen ermöglicht, in denen das Additiv sich nur in der obersten Schicht befindet. Wie bereits oben angedeutet, war dabei nur die Verwendung einer Blockcopolymerarchitektur als segregierendes Additiv erfolgreich. Es konnte gesehen werden, dass nicht die Molmasse dieses Additivs, sondern das Blockverhältnis und damit die Löslichkeit des PNIPAAm-Blockes die treibende Kraft für die selektive Migration und Oberflächensegregation ist. Im Zusammenhang mit der für die oberflächensegregierten Beschichtungen gezielt gesteuerten Verwendung der einzelnen Blöcke des Additives sei auch erwähnt, dass in weiterführenden Arbeiten diese Möglichkeit bereits ausgenutzt wurde.<sup>[159]</sup> Hier konnten durch die Zugabe der Additive PBA-*b*-PNIPAAm oder PBA-*b*-PmDMAEMA zu einer Membrangießlösung aus PES in einem kombinierten „vapour induced phase separation“ und „non-solvent induced phase separation“ Prozess erfolgreich Mikrofiltrationsmembranen erhalten werden. In Abhängigkeit vom verwendeten Additiv konnten hier die Porenstruktur beeinflusst und die Oberflächen- und Poreneigenschaften gesteuert werden.

In dieser Arbeit konnte das für PBA-*b*-PNIPAAm angewendete Konzept der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung ebenso für die bioziden Additive PBA-*b*-PqDMAEMA angewendet werden. Dabei wurde eine Oberflächenanreicherung und Segregation der unterschiedlichen Additive beobachtet. Jedoch wurde hier festgestellt, dass zumindest für ein Additiv die Segregation nicht vollständig ist. Die selektive Oberflächenanreicherung des Additivs PBA-*b*-PqDMAEMA sollte aber beispielsweise durch die Verwendung eines fluorhaltigen Quarternierungsmittels zum einen verbessert werden können. Zum anderen könnte dadurch auch die Wirksamkeit des aktiven Blockes durch den Membranpenetrationsmechanismus unterstützt werden.<sup>[178]</sup> Die in dieser Arbeit präparierten Schichten besaßen bereits hohe antibakterielle Wirkung sowohl gegen das gram-negative Bakterium *P. aeruginosa* als auch das gram-positive Bakterium *S. aureus*. Die Wirkung könnte jedoch durch eine erhöhte Oberflächensegregation und die damit verbundene Dichteerhöhung und Verlängerung der freien aktiven Ketten weiter verbessert werden. Zudem sollte der Effekt des Herauswaschens des Additivs auch hier noch einmal genauer untersucht werden. Insgesamt ist zu betonen, dass mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Prozess der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung ein Konzept erarbeitet wurde, welches

relativ einfach auch auf andere Komponenten übertragen werden kann. Dies könnte die Möglichkeit eröffnen, einen anderen aktiven Block zu verwenden, der ebenfalls kontaktbiozide Eigenschaften aufweist, aber nicht so anfällig für ein Herauswaschen in Wasser ist. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass PDMAEMA allein ohne Quarternierung ebenfalls biozide Eigenschaften besitzt.<sup>[45]</sup> Aber auch verwandte Strukturen wie Poly((2-*tert*-Butylaminoethyl)methacrylat) erlangen immer größeres Interesse als Biozid und unterschiedliche Beschichtungsansätze mit diesem Polymer wurden bereits untersucht.<sup>[179, 180]</sup> Hierbei ist zu beachten, dass keine Ladung in den Polymeren vorliegt und dadurch die Wasserlöslichkeit geringer sein sollte. Dies könnte auch für den Adsorptions/Entrapment-Prozess zur Funktionalisierung einer Oberfläche mit bioziden Eigenschaften hilfreich sein.

Insgesamt ermöglichte der Beschichtungsansatz der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung auch den Zugang zu gemischten Beschichtungen, die sowohl eine hohe bakterizide Wirkung gegen *S. aureus* als auch einen Trend zur selbstreinigenden Wirkung zeigten. Dabei ist das Verhältnis der Blocklängen des bioziden und temperatur-schaltbaren Blockes sehr wichtig, um eine Oberfläche zu erhalten, die in Abhängigkeit von der Temperatur vollkommen unterschiedliche Eigenschaften aufweist.

Der vorgestellte Ansatz ermöglicht es durchaus auch, andere Substrate als die in dieser Arbeit verwendeten Glassubstrate zu beschichten. Teilweise können dafür sogar positive Effekte auf die selektive Migration der Additive zu erwarten sein, da die Segregation der Beschichtung bei Verwendung von hydrophobem Glas für einige Additive verbessert werden konnte. Gleichzeitig wurde PBMA auch nur als Modellbulkpolymer verwendet und es sollten auch andere Kombinationen von Bulkpolymer und Ankerblock möglich sein.

Schlussfolgernd muss gesagt werden, dass die Oberflächen, die mit PNIPAAm funktionalisiert wurden, noch in mikrobiologischen Versuchen auf ihre Antibiofouling-Aktivität getestet werden sollten. Der dargelegte Ansatz ist vielversprechend, und aus den durch die mikrobiologischen Versuche gewonnenen Erkenntnissen könnten auch Rückschlüsse für den selbstreinigenden Mechanismus der gemischten Oberfläche gezogen werden. Nachteilig ist bisher, dass die Schaltung der Schichten durch die Temperaturänderung der Umgebungslösung gesteuert wird. In Bezug auf die Anwendbarkeit dieser Beschichtungen sollte auch ein Konzept erarbeitet werden, das es ermöglicht, die Temperatur entweder des Substrats an sich oder beispielsweise durch Einbringung von Eisennanopartikeln in der Schicht direkt zu kontrollieren. Desweiteren sei darauf verwiesen, dass die Verwendung des bereits gut untersuchten PNIPAAms für solche Schichten die Möglichkeit eröffnet, Biofouling und die Verhinderung näher zu verstehen. Es sollte aber für viele Anwendungen sinnvoll sein, ein Polymer zu verwenden, das eine niedrigere Schalttemperatur besitzt und somit die Schaltung mit einem geringeren Energieaufwand verbunden ist. Hier sei noch einmal auf die bisher weniger bekannten Poly(Oligoethylenmethacrylate) verwiesen.<sup>[36, 181]</sup> Beschichtungen mit diesen Polymeren könnten zusätzlich zur Schaltbarkeit von ihren „Fouling Resistant“ Eigenschaften profitieren.

In Bezug auf die bioziden Additive PBA-*b*-PDMAEMAq ist auf Grund der Uneinigkeit in der Literatur auch eine weitere nähere Untersuchung ihres Wirkmechanismus' sinnvoll. Erste eigene Versuche, die biozide Wirksamkeit des Additivs alleine unabhängig von einer Oberfläche oder dem

Beschichtungsansatz zu analysieren, scheiterten vor allem an der schlechten Löslichkeit der Blockcopolymere in wässrigen Medien. Es existieren bereits Ansätze für biozide Polymere<sup>[182]</sup> und auch für „Fouling Resistant“ Polymere<sup>[183]</sup>, die dieses Problem lösen könnten. Dabei werden Blockcopolymere in einer Emulsionspolymerisation in Wasser zu mit dem jeweiligen aktiven Block funktionalisierten Nanopartikeln umgesetzt. Es kann davon ausgegangen werden, dass kein Herauswaschen der Additive aus diesen Strukturen möglich ist und dass insgesamt auch die Löslichkeit der Partikel durch die Wahl des Bulkpolymers einstellbar sein sollte. Mittels solcher Strukturen könnte der Einfluss der Alkylkettenlänge in Abhängigkeit vom verwendeten Bakterienstamm studiert werden. Desweiteren können aus diesen Partikeln auch Beschichtungen hergestellt werden, um in einem anschließenden Schritt die Eigenschaften in Lösung mit denen an der Oberfläche zu korrelieren.

Abschließend ist es für alle Beschichtungen unabhängig von der aktiven Komponente (PNIPAAm, PDMAEMAq oder beide gemischt) wichtig, mikrobiologische Langzeitversuche durchzuführen, um das Antibiofouling-Verhalten zu bestimmen. Die bisher durchgeführten Versuche zielten zunächst auf die Verhinderung der Primäradhäsion von Bakterien ab. Jedoch ist eine Verhinderung der Biofilmbildung auch nach längerer Expositionszeit wünschenswert. Daher sollten in weiterführenden Versuchen auch längere Inkubationszeiten mit Bakterien, die bis zur Plateau-Phase reichen, in der eine stabile Zelldichte des Biofilms erreicht wird, in Betracht gezogen werden. Vor allem für die gemischten Beschichtungen wäre es wichtig, beurteilen zu können, ob die bisherigen Nachteile der kontaktbioziden Oberflächen durch den hier vorgestellten Ansatz verbessert werden können. Desweiteren müssen die Beschichtungen den drastischen realen Umweltbedingungen für eine wirkliche Anwendung standhalten.





## 8 Literaturverzeichnis

- [1] A. Rosenhahn, S. Schilp, H. J. Kreuzer, M. Grunze, The Role of "Inert" Surface Chemistry in Marine Biofouling Prevention, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 4275.
- [2] C. Baum, D. Siebers, L.-G. Fleischer, W. Meyer, Eine Delfinhaut für Schiffe, *Biologie in unserer Zeit* **2004**, 34, 298.
- [3] I. Omae, General Aspects of Tin-Free Antifouling Paints, *Chemical Reviews* **2003**, 103, 3431.
- [4] K. Lewis, A. M. Klibanov, Surpassing Nature: Rational Design of Sterile-Surface Materials, *TRENDS in Biotechnology* **2005**, 23, 343.
- [5] A. Madkour, G. N. Tew, Perspective Towards Self-Sterilizing Medical Devices: Controlling Infection, *Polymer International* **2008**, 57, 6.
- [6] M. Wahl, Marine Epibiosis. I. Fouling and Antifouling: Some Basic Aspects, *Marine Ecology Progress Series* **1989**, 58, 175.
- [7] H.-C. Flemming, Biofilme - das Leben am Rande der Wasserphase, *Nachrichten aus der Chemie* **2000**, 48, 442.
- [8] H.-C. Flemming, J. Wingender, Biofilme - die bevorzugte Lebensform der Bakterien, *Biologie in unserer Zeit* **2001**, 3, 169.
- [9] R. M. Donlan, J. W. Costerton, Biofilms: Survival Mechanisms of Clinically Relevant Microorganisms, *Clinical Microbiology Reviews* **2002**, 15, 167.
- [10] H.-C. Flemming, Biofouling in Water Systems - Cases, Causes and Countermeasures, *Applied Microbiology and Biotechnology* **2002**, 59, 629.
- [11] H.-C. Flemming, *Biofouling bei Membranprozessen*, Springer-Verlag, Heidelberg **1995**.
- [12] R. M. Donlan, Biofilms: Microbial Life on Surfaces, *Emerging Infectious Diseases* **2002**, 8, 881.
- [13] R. Bos, H. C. van der Mei, H. J. Busscher, Physico-Chemistry of Initial Microbial Adhesive Interactions - Its Mechanism and Methods for Study, *FEMS Microbiology Reviews* **1999**, 23, 179.
- [14] M. E. Davey, G. A. O'Toole, Microbial Biofilms: from Ecology to Molecular Genetics, *Microbiology and Molecular Biology Reviews* **2000**, 64, 847.
- [15] J. Mansouri, S. Harrison, V. Chen, Strategies for Controlling Biofouling in Membrane Filtration Systems: Challenges and Opportunities, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 4567.
- [16] A. Roosjen, The Use of Polymer Brush Coatings to Prevent Microbial Adhesion, Doktorarbeit, Rijksuniversiteit Groningen **2005**.
- [17] L. Hall-Stoodley, J. W. Costerton, P. Stoodley, Bacterial Biofilms: From the Natural Environment to Infectious Diseases, *Nature Reviews Microbiology* **2004**, 2, 95.
- [18] S. Krishnan, C. J. Weinman, C. K. Ober, Advances in Polymers for Anti-Biofouling Surfaces, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 3405.
- [19] R. S. Kane, P. Deschatelets, G. M. Whitesides, Kosmotropes Form the Basis of Protein-Resistant Surfaces, *Langmuir* **2003**, 19, 2388.
- [20] R. G. Chapman, E. Ostuni, S. Takayama, H. R. Erik, L. Yan, G. M. Whitesides, Surveying for Surfaces that Resist the Adsorption of Proteins, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 8303.

- [21] A. I. Hochbaum, J. Aizenberg, Bacteria Pattern Spontaneously on Periodic Nanostructure Arrays, *Nano Letters* **2010**, *10*, 3717.
- [22] A. Kesel, R. Liedert, Antifouling Coating, International Patent Publication, WO 2008/025538, **2008**.
- [23] C. S. Gudipati, J. A. Finlay, J. A. Callow, M. E. Callow, K. L. Wooley, The Antifouling and Fouling-Release Performance of Hyperbranched Fluoropolymer (HBFP)-Poly(ethylene glycol) (PEG) Composite Coatings Evaluated by Adsorption of Biomacromolecules and the Freen Fouling Alga *Ulva*, *Langmuir* **2005**, *21*, 3044.
- [24] S. Feng, Q. Wang, Y. Gao, Y. Huang, F.-L. Qing, Synthesis and Characterization of a Novel Amphiphilic Copolymer Capable as Anti-Biofouling Coating Material, *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *114*, 2071.
- [25] B. H. Tan, H. Hussain, K. C. Chae, G. H. Dickinson, C. S. Gudipati, W. R. Birch, S. L. M. Teo, C. He, T. P. Davis, Barnacle Repellent Nanostructured Surfaces Formed by Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 276.
- [26] L. Ferreira, A. Zumbuehl, Non-Leaching Surfaces Capable of Killing Microorganisms on Contact, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 7796.
- [27] J. L. del Pozo, R. Patel, The Challenge of Treating Biofilm-associated Bacterial Infections, *Translational Medicine* **2007**, *82*, 204.
- [28] A. S. Hoffmann, "Intelligent" Polymers in Medicine and Biotechnology, *Macromolecular Symposia* **1995**, *98*, 645.
- [29] T. Okano, Molecular Design of Temperature-Responsive Polymers as Intelligent Materials, *Progress in Polymer Science* **1993**, *110*, 179.
- [30] R. O. R. Costa, R. F. S. Freitas, Phase Behaviour of Poly(*N*-isopropylacrylamide) in binary aqueous solutions, *Polymer* **2002**, *43*, 5879.
- [31] T. Tanaka, M. Shibayama, Volume Phase Transition and Related Phenomena of Polymer Gels, *Progress in Polymer Science* **1993**, *109*, 1.
- [32] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. K. Ober, M. Stamm, G. B. Subhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, Emerging Applications of Stimuli-Responsive Polymer Materials, *Nature Materials* **2010**, *9*, 101.
- [33] T. Okano, N. Yamada, H. Sakai, Y. Sakurai, A Novel Recovery System for Cultured Cells Using Plasma-Treated Polystyrene Dishes Grafted with Poly(*N*-isopropylacrylamide), *Journal of Biomedical Materials Research* **1993**, *27*, 1243.
- [34] M. A. Cooperstein, H. E. Canavan, Biological Cell Detachment from Poly(*N*-isopropylacrylamide) and Its Applications, *Langmuir* **2010**, *26*, 7695.
- [35] E. Wischerhoff, K. Uhlig, A. Lankenau, H. G. Börner, A. Laschewsky, C. Duschl, J.-F. Lutz, Controlled Cell adhesion on PEG-Based Switchable Surfaces, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 5666.
- [36] J.-F. Lutz, Polymerization of Oligo(Ethylene Glycol) (Meth)Acrylates: Towards New Generations of Smart Biocompatible Materials, *Journal of Polymer Science Part A* **2008**, *46*, 3459.

- [37] L. K. Ista, G. P. Lopez, Lower Critical Solubility Temperature Materials as Biofouling Release Agents, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* **1998**, 20, 121.
- [38] L. K. Ista, V. H. Perez-Luna, G. P. Lopez, Surface-Grafted, Environmentally Sensitive Polymers for Biofilm Release, *Applied and Environmental Microbiology* **1999**, 65, 1603.
- [39] J. C. Tiller, C.-J. Liao, K. Lewis, A. M. Klibanov, Designing Surfaces that Kill Bacteria on Contact, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2001**, 98, 5981.
- [40] A. M. Klibanov, Permanently Microbial Materials Coatings, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, 2479.
- [41] J. Lin, S. Qiu, K. Lewis, A. M. Klibanov, Bactericidal Properties of Flat Surfaces and Nanoparticles Derivatized with Alkylated Polyethyleneimines, *Biotechnology Progress* **2002**, 18, 1082.
- [42] J. Haldar, D. An, L. A. Cienfuegos, J. Chen, A. M. Klibanov, Polymeric Coatings that Inactivate Both Influenza Virus and Pathogenic Bacteria, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, 103, 17667.
- [43] L. Ding, E. Y. Chi, K. S. Schanze, G. P. Lopez, D. G. Whitten, Insight into the Mechanism of Antimicrobial Conjugated Polyelectrolytes: Lipid Headgroup Charge and Membrane Fluidity Effects, *Langmuir* **2010**, 26, 5544.
- [44] J. A. Lichter, K. J. Van Vliet, M. F. Rubner, Designing Antibacterial Surfaces and Interfaces: Polyelectrolyte Multilayers as Multifunctional Platform, *Macromolecules* **2009**, 42, 8573.
- [45] L.-A. B. Rawlinson, S. M. Ryan, G. Mantovani, J. A. Syrett, D. M. Haddleton, D. J. Brayden, Antibacterial Effects of Poly(2-(dimethylamino ethyl)methacrylate) against Selected Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria, *Biomacromolecules* **2010**, 11, 443.
- [46] M. T. Madigan, J. M. Martinko, J. Parker, *Brock Mikrobiologie*, 2. korrigierter Nachdruck, Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, Berlin **2003**.
- [47] R. Kügler, O. Bouloussa, F. Rondelez, Evidence of a charge-density threshold for optimum efficiency of biocidal cationic surfaces, *Microbiology* **2005**, 151, 1341.
- [48] H. Murata, R. R. Koepsel, K. Matyjaszewski, A. J. Russell, Permanent, Non-Leaching Antibacterial Surfaces - 2: How High Density Cationic Surfaces Kill Bacterial Cells, *Biomaterials* **2007**, 28, 4870.
- [49] C. H. Ho, J. Tobis, C. Sprich, R. Thomann, J. C. Tiller, Nanoseparated Polymeric Networks with Multiple Antimicrobial Properties, *Advanced Materials* **2004**, 16, 957.
- [50] G. Cheng, H. Xue, Z. Zhang, S. Chen, S. Jiang, A Switchable Biocompatible Polymer Surface with Self-Sterilizing and Nonfouling Capabilities, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 8831.
- [51] G. Cheng, H. Xue, G. Li, S. Jiang, Integrated Antimicrobial Nonfouling Hydrogels to Inhibit the Growth of Planktonic Bacterial Cells and Keep the Surface Clean, *Langmuir* **2010**, 26, 10425.
- [52] X. Laloyaux, E. Fautré, T. Blin, V. Purohit, J. Leprince, T. Jouenne, A. M. Jonas, K. Glinel, Temperature-Responsive Polymer Brushes Switching from Bactericidal to Cell-Repellent, *Advanced Materials* **2010**, 22, 5024.

- [53] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 1: Chemische Struktur und Synthesen*, 6. vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **1999**.
- [54] E. A. Eastwood, M. D. Dadmun, Multiblock Copolymers in the Compatibilization of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Blends: Role of Polymer Architecture, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5069.
- [55] G. Riess, Micellization of Block copolymers, *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1107.
- [56] T. Cao, W. Yin, J. L. Armstrong, S. E. Webber, Adsorption of Photoactive Amphiphilic Polymers onto Hydrophobic Polymer Films: Polystyrene-*block*-poly(2-vinylnaphthalene)-*block*-(methacrylic acid), *Langmuir* **1994**, *10*, 1841.
- [57] G. F. Belder, G. ten Brinke, G. Hadziioannou, Influence of Anchor Block Size on the Thickness of Adsorbed Block Copolymer Layers, *Langmuir* **1997**, *13*, 4102.
- [58] E. Pfefferkorn, Q. Tran, R. Varoqui, Adsorption of Charged Diblock Copolymers on Porous Silica, *Journal of Polymer Science Part A* **1981**, *19*, 27.
- [59] I. W. Hamley, S. D. Connell, S. Collins, In Situ Atomic Force Microscopy of Adsorbed Block Copolymer Micelles, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5337.
- [60] D. Lazos, S. Franzka, M. Ulbricht, Size-Selective Protein Adsorption to Polystyrene Surfaces by Self-Assembled Grafted Poly(ethylene glycols) with Varied Chain Lengths, *Langmuir* **2005**, *21*, 8774.
- [61] C. G. P. H. Schroen, M. A. Cohen Stuart, K. van der Voort Maarschalk, A. van der Padt, v. t. R. K., Influence of Preadsorbed Block Copolymers on Protein Adsorption: Surface Properties, Layer Thickness, and Surface Coverage, *Langmuir* **1995**, *11*, 3068.
- [62] J. Huang, R. R. Koepsel, H. Murata, W. Wu, S. B. Lee, T. Kowalewski, A. J. Russell, K. Matyjaszewski, Nonleaching Antibacterial Glass Surfaces via "Grafting Onto": The Effect of Number of Quarternary Ammonium Groups on Biocidal Activity, *Langmuir* **2008**, *24*, 6785.
- [63] E. Ruckenstein, D. B. Chung, Surface Modification by a Two-Liquid Process Deposition of A-B Block Copolymers, *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *123*, 170.
- [64] H. Zhu, J. Ji, J. Shen, Surface Engineering of Poly(DL-lactic acid) by Entrapment of Biomacromolecules, *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, *23*, 819.
- [65] Z. Liu, Y. Jiao, Z. Zhang, C. Zhou, Surface Modification of Poly(L-lactic acid) by Entrapment of Chitosan and its Derivatives to Promote Osteoblasts-like Compatibility, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2007**, *83*, 1110.
- [66] H. Guo, M. Ulbricht, Surface Modification of Polypropylene Microfiltration Membrane via Entrapment of an Amphiphilic Alkyl Oligoethyleneglycolether, *Journal of Membrane Science* **2010**, *349*, 312.
- [67] H. Guo, M. Ulbricht, The Effects of (Macro)molecular Structure on Hydrophilic Surface Modification of Polypropylene Membranes via Entrapment, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *350*, 99.
- [68] I. Luzinov, S. Minko, V. V. Tsukruk, Adaptive and Responsive Surfaces through Controlled Reorganization of Interfacial Polymer Layers, *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 635.

- [69] D. E. Bergbreiter, B. Srinivas, Surface Selectivity in Blending Polyethylene-Poly(ethylene glycol) Block Cooligomers into High-Density Polyethylene, *Macromolecules* **1992**, 25, 636.
- [70] H. Qian, Y. X. Zhang, S. M. Huang, Z. Y. Lin, Effect of Surface-Modifying Macromolecules on the Duration of the Surface Functionalization, *Applied Surface Science* **2007**, 253, 4659.
- [71] M. Khayet, M. Vázquez Álvarez, K. C. Khulbe, T. Matsuura, Preferential Surface Segregation of Homopolymer and Copolymer Blend Films, *Surface Science* **2007**, 601, 885.
- [72] H. Lee, L. A. Archer, Functionalizing Polymer Surfaces by Field-Induced Migration of Copolymer Additives. 1. Role of Surface Energy Gradients, *Macromolecules* **2001**, 34, 4572.
- [73] H. Lee, L. A. Archer, Functionalizing Polymer Surfaces by Surface Migration of Copolmyer Additives: Role of Additive Molecular Weight, *Polymer* **2002**, 43, 2721.
- [74] J. Chen, J. A. J. Gardella, Solvent Effects on the Surface Composition of Poly(dimethylsiloxane)-*co*-Polystyrene/Polystyrene Blends, *Macromolecules* **1998**, 31, 9328.
- [75] K. Kunz, S. H. Anastasiadis, M. Stamm, T. Schurrat, F. Rauch, The Segregation of Poly(styrene-*b*-isoprene) Diblock Copolmyers to the Surface of Polystyrene Melt: the Effect of the Ratio of Block Length, *European Physical Journal Part B* **1999**, 7, 411.
- [76] S. Rimdusit, W. Benjapan, S. Assabumrangrat, T. Takeichi, R. Yakota, Surface Segregation of Siloxane Containing Component in Polysiloxane-*Block*-Polyimide and s-BPDA/ODA Polyimide Blends, *Polymer Engineering and Science* **2007**, 47, 489.
- [77] P. Kurt, L. J. Gamble, K. J. Wynne, Surface Characterization of Biocidal Polyurethane Modifiers Having Poly(3,3-substituted)oxetane Soft Blocks with Alklyammonium Side Chains, *Langmuir* **2008**, 24, 5816.
- [78] D. E. Bergbreiter, B. C. Ponder, G. Aguilar, B. Srinivas, Temperature-Responsive Surface-Functionalized Polyethylene Films, *Chemistry of Materials* **1997**, 9, 472.
- [79] J. Tan, J. L. Brash, Nonfouling Biomaterials Based on Polyethylene Oxide-Containing Amphiphilic Triblock Copolymers as Surface Modifying Additives: Synthesis and Characterization of Copolymers and Surface Properties of Copolymer-Polyurethane Blends, *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 108, 1617.
- [80] A. Oyane, T. Ishizone, M. Uchida, K. Furukawa, T. Ushida, H. Yokoyama, Spontaneous Formation of Blood-Compatible Surfaces on Hydrophobic Polymers: Surface Enrichment of a Block Copolymer with a Water-Soluble Block, *Advanced Materials* **2005**, 17, 2329.
- [81] H. R. Thomas, J. O'Malley, Surface Studies on Multicomponent Polymer Systems by X-ray Photoelectron Spectroscopy. Polystyrene/Poly(ethylene oxide) Diblock Copolmyers, *Macromolecules* **1978**, 12, 323.
- [82] F. J. Xu, K. G. Neoh, E. T. Kang, Bioactive Surfaces and Biomaterials via Atom Transfer Radical Polymerization, *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, 719.
- [83] E. Ansorge, Synthese und Charakterisierung von stimuli-responsiven Polymeren für schaltbare Beschichtungen, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (Essen), **2007**.
- [84] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken **2002**.

- [85] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5614.
- [86] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminium Bis(2,6-di-*tert*-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- [87] H. Fischer, The Persistent Radical Effect in Controlled Radical Polymerizations, *Journal of Polymer Science Part A* **1999**, *37*, 1885.
- [88] W. Tang, Y. Kwak, W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, M. L. Coote, K. Matyjaszewski, Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10702.
- [89] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93.
- [90] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4139.
- [91] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *Macromolecules* **2006**, *39*, 39.
- [92] J. E. Chung, M. Yokoyama, M. Yamato, T. Aoyagi, Y. Sakurai, T. Okano, Thermo-Responsive Drug Delivery from Polymeric Micelles Constructed Using Block Copolymers of Poly(*N*-isopropylacrylamide) and Poly(butylmethacrylate), *Journal of Controlled Release* **1999**, *62*, 115.
- [93] M. Nuopponen, J. Ojala, H. Tenhu, Aggregation Behaviour of Well Defined Amphiphilic Diblock Copolymers with Poly(*N*-isopropylacrylamide) and Hydrophobic Blocks, *Polymer* **2004**, *45*, 3643.
- [94] X.-L. Sun, W.-D. He, T.-T. Pan, Z.-L. Ding, Y.-J. Zhang, RAFT Cryopolymerization of Acrylamides and Acrylates in Dioxane at -5 °C, *Polymer* **2010**, *51*, 110.
- [95] A. Licea-Claveríe, S. A. Carrión-García, M. R. Medina-Urquiza, J. M. Cronejo-Bravo, C. J. Hawker, C. W. Frank, Well Defined NIPAAm-Acrylic Block Copolymers: Materials That Form Nano-Sized Structures for Controlled Drug Delivery, *Polymeric Materials: Science and Engineering* **2006**, *95*, 170.
- [96] G. Li, L. Shi, Y. An, W. Zhang, R. Ma, Double-Responsive Core-Shell-Corona Micelles from Self-Assembly of Diblock Copolymers of Poly(*tert*-butyl acrylate-*co*-acrylic acid)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide), *Polymer* **2006**, *47*, 4581.
- [97] G. Li, S. Song, L. Guo, S. Ma, Self-Assembly of Thermo- and pH-Responsive Poly(acrylic acid)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide) Micelles for Drug Delivery, *Journal of Polymer Science Part A* **2008**, *46*, 5028.
- [98] G. Chen, A. S. Hoffmann, Temperature-Induced Phase Transition Behaviors of Random vs. Graft Copolymers of *N*-isopropylacrylamide and Acrylic Acid, *Macromolecular Rapid Communications* **1995**, *16*, 175.

- [99] S. Wang, Z. Cheng, J. Zhu, Z. Zhang, X. Zhu, Synthesis of Amphiphilic and Thermosensitive Graft Copolymers with Fluorescence P(St-*co*-(*p*-CMS))-*g*-PNIPAAm by Combination of NMRP and RAFT Methods, *Journal of Polymer Science Part A* **2007**, *45*, 5318.
- [100] Y.-L. Liu, G.-C. Lin, C.-S. Wu, Preparation of Polysulfone-*g*-Poly(N-isopropylacrylamide) Graft Copolymers Through Atom Transfer Radical Polymerization and Formation of Temperature-Responsive Nanoparticles, *Journal of Polymer Science Part A* **2008**, *46*, 4756.
- [101] H.-i. Lee, J. Pietrasik, S. S. Sheiko, K. Matyjaszewski, Stimuli-Responsive Molecular Brushes, *Progress in Polymer Science* **2009**, *35*, 24.
- [102] M. Jungiger, K. Kita-Tokarczyk, T. Schuster, J. Reiche, F. Schacher, A. H. E. Müller, H. Cölfen, A. Taubert, Calcium Phosphate Mineralization beneath a Polycationic Monolayer at the Air-Water Interface, *Macromolecular Bioscience* **2010**, *10*, 1084.
- [103] M. Achilleos, T. Krasia-Christoforou, C. S. Patrickios, Amphiphilic Model Conetworks Based on Combinations of Methacrylate, Acrylate, and Styrenic Units: Synthesis by RAFT Radical Polymerization and Characterization of the Swelling Behaviors, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5575.
- [104] K. Bian, M. F. Cunningham, Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of 2-(Dimethylamino)ethyl Acrylate and Its Sequential Block Copolymerization with Styrene and *n*-Butyl Acrylate, *Journal of Polymer Science Part A* **2006**, *44*, 414.
- [105] S. B. Lee, A. J. Russell, K. Matyjaszewski, ATRP Synthesis of Amphiphilic Random, Gradient, and Block Copolymers of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate and *n*-Butyl Methacrylate in Aqueous Media, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1386.
- [106] A. P. Narrainen, S. Pascual, D. M. Haddleton, Amphiphilic Diblock, Triblock, and Star Block Copolymers by Living Radical Polymerization: Synthesis and Aggregation Behavior, *Journal of Polymer Science Part A* **2002**, *40*, 439.
- [107] E. Rakhmatullina, T. Braun, M. Chami, V. Malinova, W. Meier, Self-Organization Behavior of Methacrylate-Based Amphiphilic Di- and Triblock Copolymers, *Langmuir* **2007**, *23*, 12371.
- [108] K. N. Witte, J. Hur, W. Sun, S. Kim, Y.-Y. Won, Evidence of Lateral Nanoscale Heterogeneities in Weak Polyelectrolyte Brushes, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8960.
- [109] M. Ciampolini, N. Nardi, Five-Coordinated High-Spin Complexes of Bivalent Cobalt, Nickel, and Copper with Tris(2-dimethylaminoethyl)amine, *Inorganic Chemistry* **1966**, *5*, 41.
- [110] J. Queffelec, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, Optimization of Atom Transfer Radical Polymerization Using Cu(I)/Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amine as Catalyst, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8629.
- [111] R. Venkatesh, L. Yajjou, C. E. Koning, B. Klumperman, Novel Brush Copolymers via Controlled Radical Polymerization, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*, 2161.
- [112] B.-H. Chung, F. Zymalkowski, N-Monomethylierung des Tetrandrins, *Archiv der Pharmazie* **1984**, *317*, 274.
- [113] J. Pieracci, J. V. Crivello, G. Belfort, UV-Assisted Graft Polymerization of *N*-Vinyl-2-pyrrolidinone onto Poly(ether sulfone) Ultrafiltration Membranes Using Selective UV Wavelengths, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 256.



- [114] D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 3. überarbeitete Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel **2003**.
- [115] A. F. M. Barton, *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters Solubility Parameters*, CRC Press, Florida **2000**.
- [116] H. Ahmad, Solubility Parameter of Acrylamide Series Polymers through Its Components and Group Contribution Technique, *Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry* **1982**, *17*, 585.
- [117] selbstberechneter Wert, Mittelwert aus der Methode von Hoftyzer-van-Krevelen und der Methode von Hoy.
- [118] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Handbook of Polymers*, 4. Auflage, Wiley-Interscience Publication, New York **1999**.
- [119] S. Behnke, Synthese und Charakterisierung von Blockcopolymeren mit antimikrobiellen Eigenschaften für biozide Beschichtungen, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen (Essen), **2009**.
- [120] O. Colombani, M. Ruppel, F. Schubert, H. Zettl, D. Pergushov, A. H. E. Müller, Synthesis of Poly(*n*-butyl acrylate)-*block*-poly(acrylic acid) Diblock Copolymers by ATRP and Their Micellization in Water, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4338.
- [121] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, Environmental Effects on Vibronic Band Intensities in Pyrene Monomer Fluorescence and Their Application in Studies of Micellar Systems, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 2039.
- [122] T. McPherson, A. Kidane, I. Szleifer, K. Park, Prevention of Protein Adsorption by Tethered Poly(ethylene oxide) Layers: Experiments and Single-Chain Mean-Field Analysis, *Langmuir* **1998**, *14*, 176.
- [123] H. Shen, A. Eisenberg, Morphological Phase Diagram for a Ternary System of Block Copolymer PS<sub>310</sub>-*b*-PAA<sub>52</sub>/Dioxane/H<sub>2</sub>O, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 9473.
- [124] Zetasizer Nano Series User Manual, *Issue 2.2*, Malvern Instruments, **2005**.
- [125] J. M. Schwuger, *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Thieme Verlag, Stuttgart **1996**.
- [126] H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim **1975**.
- [127] D. E. Bergbreiter, Polyethylene Surface Chemistry, *Progress in Polymer Science* **1994**, *19*, 529.
- [128] D. Möckel, E. Staude, M. Dal-Cin, K. Darcovich, M. Guiver, Tangential Flow Streaming Potential Measurements: Hydrodynamic Cell Characterization and Zeta Potentials of Carboxylated Polysulfone Membranes, *Journal of Membrane Science* **1998**, *145*, 211.
- [129] K. A. Davis, K. Matyjaszewski, Atom Transfer Radical Polymerization of *tert*-Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4039.
- [130] J. Huang, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, Effect of Variation of [PMDTA]<sub>0</sub>/[Cu(I)Br]<sub>0</sub> Ratio on Atom Transfer Radical Polymerization of *n*-Butyl Acrylate, *Journal of Polymer Science Part A* **2004**, *42*, 3285.

- [131] J. Xia, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylates at Ambient Temperature, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5958.
- [132] Y. Inoue, K. Matyjaszewski, New Amine-Based Tripodal Copper Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4014.
- [133] S. Ohno, K. Matyjaszewski, Controlling Grafting Density and Side Chain Length in Poly(*n*-butyl acrylate) by ATRP Copolymerization of Macromonomers, *Journal of Polymer Science Part A* **2006**, *44*, 5454.
- [134] G. Masci, L. Giacomelli, V. Crescenzi, Atom Transfer Radical Polymerization of *N*-Isopropylacrylamide, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 559.
- [135] J. Ye, R. Narain, Water-Assisted Atom Transfer Radical Polymerization of *N*-Isopropylacrylamide: Nature of Solvent and Temperature, *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 676.
- [136] K. Nagase, J. Kobayashi, A. Kikuchi, Y. Akiyama, H. Kanazawa, T. Okano, Interfacial Property Modulation of Thermoresponsive Polymer Brush Surfaces and Their Interaction with Biomolecules, *Langmuir* **2007**, *23*, 9409.
- [137] S. Lenoir, C. Pagnoulle, C. Detrembleur, M. Galleni, R. Jérôme, New Antibactericidal Cationic Surfactants Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization, *Journal of Polymer Science Part A* **2005**, *44*, 1214.
- [138] <http://www.cmu.edu/maty/atrp-how/monomers/methacrylates.html#DMAEMA>.
- [139] M. Husseman, E. E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker, Controlled Synthesis of Polymer Brushes by "Living" Free Radical Polymerization Techniques, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424.
- [140] K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclován, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, T. Pakula, Polymers at Interfaces: Using Atom Transfer Radical Polymerization in the Controlled Growth of Homopolymers and Block Copolymers from Silicon Surfaces in the Absence of Untethered Sacrificial Initiator, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8716.
- [141] D. Roy, J. S. Knapp, J. T. Guthrie, S. Perrier, Antibacterial Cellulose Fiber via RAFT Surface Graft Polymerization, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 91.
- [142] R. Tarnawski, Selektive Adsorption von synthetischen und biologischen Nanopartikeln an makromolekular funktionalisierten Oberflächen, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (Essen), **2009**.
- [143] J. Kötz, S. Kosmella, T. Beitz, Self-assembled Polyelectrolyte Systems, *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 1199.
- [144] H. Susanto, S. Franzka, M. Ulbricht, Dextran Fouling of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes - Causes, Extent and Consequences, *Journal of Membrane Science* **2007**, *296*, 147.
- [145] W. Funke, U. Zorll, Abhängigkeit mechanischer Eigenschaften von Polymerfilmen von der Lösungsmittelzusammensetzung bei der Herstellung, *Farbe und Lack* **1971**, *77*, 970.

- [146] T. Patten, K. Matyjaszewski, Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 901.
- [147] V. Percec, T. Guliasvili, J. S. Ladislaw, A. Wistrand, A. Stjerndahl, M. J. Sienkowska, M. J. Monteiro, S. Sahoo, Ultrafast Synthesis of Ultrahigh Molar Mass Polymers by Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Vinyl Chloride Mediated by SET at 25 °C, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 14156.
- [148] K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, H. Dong, J. Huang, W. Jakubowski, Y. Kwak, R. Nicolay, W. Tang, J. Ae Yoon, Role of Cu<sup>0</sup> in Controlled/"Living" Radical Polymerization, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7795.
- [149] M. Teodorescu, K. Matyjaszewski, Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylamides, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4826.
- [150] J. T. Rademacher, M. Baum, M. E. Pallack, W. J. Brittain, W. J. J. Simonsick, Atom Transfer Radical Polymerization of *N,N*-Dimethylacrylamide, *Macromolecules* **2000**, *33*, 284.
- [151] Y. Xia, X. Yin, N. A. D. Burke, H. D. H. Stöver, Thermal Response of Narrow-Disperse Poly(*N*-Isopropylacrylamide) Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5937.
- [152] M. Teodorescu, K. Matyjaszewski, Controlled Polymerization of (Meth)acrylamides by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 190.
- [153] X. Zhang, J. Xia, K. Matyjaszewski, Controlled/"Living" Radical Polymerization of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5167.
- [154] H. Dong, K. Matyjaszewski, ARGET ATRP of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate as an Intrinsic Reducing Agent, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6868.
- [155] A. Friebe, Kontrollierte Porenfunktionalisierung von PET-Kernspurmbranen durch oberflächeninitiierte Atom Transfer Radikalpolymerisation, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (Essen), **2009**.
- [156] T. Schulte, K. O. Siegenthaler, H. Luftmann, M. Letzel, A. Studer, Nitroxide-Mediated Polymerization of *N*-Isopropylacrylamide: Electrospray Ionization Mass Spectroscopy, Matrix-Assisted Laser Desorption Mass Spectroscopy, and Multiple-Angle Laser Light Scattering Studies on Nitroxide Terminated Poly-*N*-Isopropylacrylamides, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6833.
- [157] N. M. Ahmad, B. Charleux, C. Farcet, C. J. Ferguson, S. G. Gaynor, B. S. Hawket, F. Heatley, B. Klumperman, D. Konkolewicz, P. A. Lovell, K. Matyjaszewski, R. Venkatesh, Chain Transfer to Polymer and Branching in Controlled Radical Polymerizations of *n*-Butyl Acrylate, *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 2002.
- [158] R. Sharma, A. Goyal, J. M. Caruthers, Y.-Y. Won, Inhibitive Chain Transfer to Ligand in the ATRP of *n*-Butyl Acrylate, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4680.
- [159] K. Klingelhöller, Blockcopolymerfunktionalisierte Polyethersulfon-Mikrofiltrationsmembranen: Herstellung und Charakterisierung, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen (Essen), **2010**.
- [160] Y. Liu, B. Shi, Determination of Flory Interaction Parameters between Polyimide and Organic Solvents by HSP Theory and IGC, *Polymer Bulletin* **2008**, *61*, 501.

- [161] L. Zhang, A. Eisenberg, Thermodynamic vs Kinetic Aspects in the Formation and Morphological Transitions of Crew-Cut Aggregates Produced by Self-Assembly of Polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) Block Copolymers in Dilute Solution, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2239.
- [162] J. van Stam, S. Creutz, F. C. De Schryver, R. Jérôme, Tuning the Exchange Dynamics of Unimers between Block Copolymer Micelles with Temperature, Cosolvents, and Cosurfactants, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6388.
- [163] H. D. Bijsterbosch, M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, Adsorption Kinetics of Diblock Copolymers from a Micellar Solution on Silica and Titania, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9281.
- [164] A. Halperin, P. G. de Gennes, Wetting of Polymer covered Surfaces, *Journal de Physique* **1986**, *47*, 1243.
- [165] V. P. Gilcreest, W. M. Carroll, Y. A. Rochev, I. Blute, K. A. Dawson, A. V. Gorelov, Thermoresponsive Poly(*N*-isopropylacrylamide) Copolymers: Contact Angles and Surface Energies of Polymer Films, *Langmuir* **2004**, *20*, 10138.
- [166] Z. Tong, F. Zeng, X. Zheng, T. Sato, Inverse Molecular Weight Dependence of Cloud Points for Aqueous Poly(*N*-isopropylacrylamide) Solutions, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4488.
- [167] A. Gajda, Porenfunktionalisierung von Mikrofiltrationsmembranen durch funktionale Blockcopolymere, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen (Essen), **2010**.
- [168] C. Werner, H.-J. Jacobasch, G. Reichelt, Surface Characterization of Hemodialysis Membranes based on Streaming Potential Measurements, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **1995**, *7*, 61.
- [169] O. Théodoly, M. Jacquin, P. Muller, S. Chhung, Adsorption Kinetics of Amphiphilic Diblock Copolymers: From Kinetically Frozen Colloids to Macrosurfactants, *Langmuir* **2009**, *25*, 781.
- [170] S. Antoun, J.-F. Gohy, R. Jérôme, Micellization of Quaternized Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-*block*-poly(methyl methacrylate) copolymers in water, *Polymer* **2001**, *42*, 3641.
- [171] O. V. Borisov, A. Halperin, Self-Assembly of Polysoaps, *Current Opinion in Colloid and Intefac Science* **1998**, *3*, 415.
- [172] J.-F. Lutz, Solution Self-Assembly of Tailor-Made macromolecular Building Blocks Prepared by Controlled Radical Polymerization Techniques, *Polymer International* **2006**, *55*, 979.
- [173] T. Yakushiji, K. Sakai, A. Kikuchi, T. Aoyagi, Y. Sakurai, T. Okano, Graft Architectural Effects on Thermoresponsive Wettability Changes of Poly(*N*-isopropylacrylamide)-Modified Surfaces, *Langmuir* **1998**, *14*, 4657.
- [174] D. Park, J. Wang, A. M. Klibanov, One-Step, Painting-Like Coating Procedures To Make Surfaces Highly and Permanently Bactericidal, *Biotechnology Progress* **2006**, *22*, 584.
- [175] J. Huang, H. Murata, R. R. Koepsel, A. J. Russell, K. Matyjaszewski, Antibacterial Polypropylene via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1396.
- [176] D. Meinhold, R. Schweiss, S. Zschoche, A. Janke, A. Baier, F. Simon, H. Dorschner, C. Werner, Hydrogel Characteristics of Electron-Beam-Immobilized Poly(vinylpyrrolidone) Films on Poly(ethylene terephthalate) Supports, *Langmuir* **2004**, *20*, 396.

- [177] D. E. Bergbreiter, B. L. Case, Y.-S. Liu, J. W. Caraway, Poly(*N*-isopropylacrylamide) Soluble Polymer Supports in Catalysis and Synthesis, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6053.
- [178] S. Krishnan, R. J. Ward, A. Hexemer, K. E. Sohn, K. L. Lee, E. R. Angert, D. A. Fischer, E. J. Kramer, C. K. Ober, Surfaces of Fluorinated Pyridinium Block Copolymers with Enhanced Antibacterial Activity, *Langmuir* **2006**, *22*, 11255.
- [179] G. Seyfriedsberger, K. Rametsteiner, W. Kern, Polyethylene Compounds with Antimicrobial Surface Properties, *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 3383.
- [180] J.-M. Thomassin, S. Lenoir, J. Riga, R. Jérôme, C. Detrembleur, Grafting Poly(2-(*tert*-butylamino)ethyl methacrylate) onto Polypropylene by Reactive Blending and Antibacterial Activity of the Copolymer, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1171.
- [181] J.-F. Lutz, Ö. Akdemir, A. Hoth, Point by Point Comparison of Two Thermoresponsive Polymers Exhibiting a Similar LCST: Is the Age of Poly(NIPAM) Over?, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13046.
- [182] A. Fuchs, J. C. Tiller, Contact-Active Antimicrobial Coatings Derived from Aqueous Suspension, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 6759.
- [183] A. Munoz-Bonilla, A. M. van Herk, J. P. A. Heuts, Preparation of Hairy Particle and Antifouling Films Using Brush-Type Amphiphilic Blockcopolymer Surfactants in Emulsion Polymerization, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2721.



## 9 Anhang

## 9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.	Schematische, sequentielle Entwicklung und Ausbreitung eines Biofilms in einem Wassersystem.....	7
Abbildung 2.	Freie Adsorptionsenthalpie für einen sich einer Oberfläche nähernden Mikroorganismus nach der erweiterten DLVO-Theorie und darauf aufbauende Gliederung der Konzepte von Antibiofouling-Oberflächen. ....	10
Abbildung 3.	Schematische Darstellung von temperatur-responsiven Polymersystemen in Lösung, auf Oberflächen und als dreidimensionale Gele und deren Eigenschaftsänderungen. ....	13
Abbildung 4.	Strukturformel von Poly(N-Isopropylacrylamid) (PNIPAAm). ....	13
Abbildung 5.	Schematische Darstellung des Kontaktbiozidkonzeptes auf Basis hydrophob quarternierter Amino-Verbindungen am Beispiel eines Bakteriums nach Kilbanov et al.	15
Abbildung 6.	Schematische Darstellung des Aufbaus von Zellwänden für (a) gram-positive und (b) gram-negative Bakterien. ....	16
Abbildung 7.	Überblick über gängige Antibiofouling-Beschichtungsmethoden mit Einordnung der in dieser Arbeit verwendeten Strategien. ....	19
Abbildung 8.	Zielstrukturen für die in dieser Arbeit verwendeten Antibiofouling-Beschichtungen auf Basis von Polymerarchitekturen. ....	19
Abbildung 9.	Zielstruktur des (Adsorptions)/Entrapment-Prozesses als Postfunktionalisierungsansatz am Beispiel eines amphiphilen Blockcopolymers.....	21
Abbildung 10.	Zielstruktur einer oberflächensegregierten Schicht als direkte Beschichtungsmethode am Beispiel eines Blockcopolymers. ....	22
Abbildung 11.	Allgemeiner Mechanismus der ATRP. ....	24
Abbildung 12.	Gängige in der Kupfer basierten ATRP verwendete Liganden. ....	26
Abbildung 13.	Schematische Darstellung einer chaotischen Oberfläche auf Basis von Poly(N-Isopropylacrylamid) am Beispiel eines Blockcopolymers.....	32
Abbildung 14.	Schematische Darstellung einer Oberfläche mit bioziden und selbstreinigenden Eigenschaften durch die Einbringung von PDMAEMAq und PNIPAAm in einer Beschichtung.....	33
Abbildung 15.	Zielstrukturen auf Basis von Block- und Pfropfcopolymeren mit biozider oder temperatur-schaltbarer aktiver Komponente und einem Ankerblock. ....	34
Abbildung 16.	Konzeptionierung des Adsorptions/Entrapment-Prozesses als Postfunktionalisierungsmethode für eine amphiphile Polymerarchitektur, in der der Ankerblock chemisch ähnlich ist zum reversibel quellbaren Polymerfilm.....	34
Abbildung 17.	Konzeptionierung einer direkten Beschichtungsmethode mit oberflächensegregierter Struktur auf Basis sequentieller Lösungsmittelverdampfung.....	35
Abbildung 18.	Untergliederung des Konzeptes dieser Arbeit in drei Teilbereiche. ....	35
Abbildung 19.	Schematischer Trennmechanismus nach Molekülgröße in der GPC.....	51
Abbildung 20.	Hansen-Löslichkeitsparameter zur Abschätzung der Genauigkeit der klassischen Kalibrierung der GPC.....	53



Abbildung 21.	Umsatzbestimmung von NIPAAm während der ATRP über GPC .....	55
Abbildung 22.	Bestimmung des Anteils von IniMer in PBMA- <i>co</i> -PIniMer über <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie .....	56
Abbildung 23.	Umsatzbestimmung von NIPAAm während der ATRP über <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie nach 1 h, 2 h, 4 h und 8 h Polymerisationszeit mit CDCl <sub>3</sub> als Lösungsmittel. ....	57
Abbildung 24.	Umsatzbestimmung von DMAEMA während der ATRP über <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie nach 1 h, 2 h, 4 h und 6 h Polymerisationszeit mit CDCl <sub>3</sub> als Lösungsmittel. ....	58
Abbildung 25.	Bestimmung des Blockverhältnisses in PBA- <i>b</i> -PNIPAAm über <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie .....	59
Abbildung 26.	Bestimmung des Blockverhältnisses in PBMA- <i>g</i> -PNIPAAm über <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie .....	60
Abbildung 27.	Bestimmung des Blockverhältnisses in PBA- <i>b</i> -PDMAEMA über <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie .....	61
Abbildung 28.	Bestimmung des Quarternierungsgrades in PBA- <i>b</i> -PDMAEMAq durch <sup>1</sup> H-NMR- Spektroskopie .....	62
Abbildung 29.	Umsatzbestimmung von BA während der ATRP über Gaschromatographie .....	64
Abbildung 30.	Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit von dem verwendeten Lösungsmittel(gemisch) zur Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration .....	66
Abbildung 31.	Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration – Beispielauftragung für #15 PBA- <i>b</i> -PDMAEMA .....	67
Abbildung 32.	Bestimmung der kritischen Wasserkonzentration – Beispielauftragung für #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm. ....	67
Abbildung 33.	Lichtstreuung an Partikeln in Lösung zur Erklärung der Messmethode der dynamischen Lichtstreuung.....	68
Abbildung 34.	Definition des Kontaktwinkels und seine Vermessung mittels „sessile drop“ und „captive bubble“ Methode am Beispiel von Wasser als Flüssigkeit .....	70
Abbildung 35.	Strahlenverlauf des IR-Strahls bei Verwendung der ATR-Methode .....	71
Abbildung 36.	Charakteristische IR-Banden zur Bestimmung der Anreicherung einer NIPAAm- haltigen Polymerarchitektur an der Luftseite einer durch sequentielle Lösungs- mittelverdampfung hergestellte PBMA-Schicht mittels ATR-IR-Spektroskopie.....	73
Abbildung 37.	Schematischer Abbildung der Ladungsverteilung an einer mit Elektrolyten überströmten Oberflächen und die daraus resultierenden Potentialverläufe zur Erklärung des Zetapotentials .....	74
Abbildung 38.	Schematischer Aufbau zur Messung von Permeabilitäten. ....	77
Abbildung 39.	Bilder der durch sequentielle Lösungsmittelverdampfung beschichteten Petri-Schalen in Abhängigkeit von der Inkubationszeit mit einer <i>S. aureus</i> Zellsuspension mit $5 \cdot 10^3$ Zellen/mL zu Bestimmung der koloniebildenden Einheiten.....	81
Abbildung 40.	Reaktionsschema der freien radikalischen Polymerisation von BMA und IniMer zur Gewinnung des Rückgrates PBMA- <i>co</i> -PIniMer des Pfropfcopolymers. ....	84

Abbildung 41.	Reaktionsschema der ATRP von BA .....	86
Abbildung 42.	ATRP von BA mit [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[Me <sub>6</sub> TREN] in DMF bei 70 °C, c(BA) = 3.58 mol/L .....	86
Abbildung 43.	Optimierung der ATRP von BA durch Veränderung unterschiedlicher Parameter.....	87
Abbildung 44.	Optimierte ATRP von BA: [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[PMDETA] in DMF bei 50 °C, c(BA)= 7 mol/L.....	88
Abbildung 45.	Reaktionsschema der ATRP von NIPAAm.....	89
Abbildung 46.	Methodenvergleich zur Bestimmung des Umsatzes der ATRP von NIPAAm mit [NIPAAm]:[ECIP]:[CuCl]:[Me <sub>6</sub> TREN] 500:1:2:2 in DMF bei 25 °C, c(NIPAAm) = 3.9 mol/L.....	89
Abbildung 47.	ATRP von NIPAAm mit [NIPAAm]:[ECIP]:[CuCl]:[Me <sub>6</sub> TREN] in DMF bei 25 °C, c(NIPAAm) = 3.9 mol/L.....	90
Abbildung 48.	Reaktionsschema der ATRP von DMAEMA.....	91
Abbildung 49.	ATRP von DMAEMA mit [DMAEMA]:[ECIP]:[CuCl]:[CuCl <sub>2</sub> ]:[HMTETA] in Toluol bei 50 °C, c(DMAEMA) = 5 mol/L .....	91
Abbildung 50.	ATRP von DMAEMA mit [DMAEMA]:[EBriB]:[CuCl]:[HMTETA] in Toluol bei 50 °C, c(DMAEMA) = 5 mol/L .....	92
Abbildung 51.	Reaktionsschemata zur Darstellung von PBA- <i>b</i> -PNIPAAm oder PNIPAAm- <i>b</i> -PBA über ATRP.....	93
Abbildung 52.	ATRP von NIPAAm mit PBA als Makroinitiator (M <sub>n</sub> = 19 900 g/mol, PDI = 1.67) und [NIPAAm]:[PBA]:[CuCl]:[Me <sub>6</sub> TREN] in DMF bei 25 °C, c(NIPAAm) = 3.9 mol/L.....	94
Abbildung 53.	Aufreinigung von PBA- <i>b</i> -PNIPAAm (mit PBA synthetisiert über [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[Me <sub>6</sub> TREN] in DMF bei 70 °C, c(BA) = 3.58 mol/L) durch sequentielles Ausfällen verfolgt über GPC.....	95
Abbildung 54.	Aufreinigung von PBA- <i>b</i> -PNIPAAm (mit PBA synthetisiert durch die optimierten Bedingungen: [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[PMDETA] in DMF bei 50 °C, c(BA)= 7 mol/L) durch sequentielles Ausfällen verfolgt über GPC.....	96
Abbildung 55.	Reaktionsschema zur Pfropfung von NIPAAm an PBMA- <i>co</i> -PIniMer über ATRP mit und ohne Opferinitiator.....	97
Abbildung 56.	Pfropfung von NIPAAm über ATRP mit [NIPAAm]:[PBMA+ECIP]:[CuCl]: [Me <sub>6</sub> TREN] in DMF bei 25 °C, c(NIPAAm) = 4 mol/L an PBMA- <i>co</i> -PIniMer Rückgrate.....	98
Abbildung 57.	GPC-Spuren des in Diethylether ausgefällten PNIPAAm Homopolymers der Pfropfungen mit [NIPAAm]:[PBMA+ECIP]:[CuCl]:[Me <sub>6</sub> TREN] in DMF bei 25 °C, c(NIPAAm) = 4 mol/L.....	99
Abbildung 58.	Reaktionsschemata zur Darstellung von PBA- <i>b</i> -PDMAEMA oder PDMAEMA- <i>b</i> -PBA über ATRP.....	100

Abbildung 59.	Reaktionsschema zur Quarternierung von PDMAEMA zunächst mit Oktylbromid und anschließend mit Methyljodid am Beispiel eines Homopolymers .....	103
Abbildung 60.	Ergebnisse der Elementaranalyse zur Bestimmung des Quarternierungsgrades eines PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA (# 14).....	104
Abbildung 61.	Kontaktwinkel („sessile drop“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung von PSf-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc mit NIPAAm-haltigen Polymeren .....	111
Abbildung 62.	Kontaktwinkelhysterese („sessile drop“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung von PSf-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc mit NIPAAm-haltigen Polymeren .....	112
Abbildung 63.	Kontaktwinkel („captive bubble“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung von PSf-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc mit NIPAAm-haltigen Polymeren .....	114
Abbildung 64.	Kontaktwinkel („sessile drop“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung von PES-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc mit NIPAAm-haltigen Polymeren .....	116
Abbildung 65.	Kontaktwinkelhysterese („sessile drop“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung von PES-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc mit NIPAAm-haltigen Polymeren .....	116
Abbildung 66.	Kontaktwinkel („captive bubble“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung von PES-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc mit NIPAAm-haltigen Polymeren .....	117
Abbildung 67.	Einfluss einer 25 % DMAc-Lösung auf das Gewicht und die Permeabilität der PES- und PSf-MF-Ausgangsmembranen.....	118
Abbildung 68.	Gewichtsverlust und Permeabilitätsänderung von PES- und PSf-MF-Membranen durch Funktionalisierung mit PBA- <i>b</i> -PNIPAAm .....	119
Abbildung 69.	Temperaturabhängige Permeabilität relativ zu einer für 18 h in 25 % DMAc eingelegten Membran für funktionalisierte PES- und PSf-MF-Membranen mit PBA- <i>b</i> -PNIPAAm .....	120
Abbildung 70.	Kontaktwinkel („sessile drop“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung zur Funktionalisierung von PSf-Schichten mit DMAEMAq-haltigen Polymeren .....	122
Abbildung 71.	Kontaktwinkel („sessile drop“) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Funktionalisierungslösung zur Funktionalisierung von PSf-Schichten mit DMAEMAq-haltigen Polymeren .....	123
Abbildung 72.	Vorrück- und Rückzugswinkel in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration für PSf-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc + 0.5 NaCl.....	125
Abbildung 73.	Vorrück- und Rückzugswinkel in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration für PSf-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc + 0.025 NaCl .....	127

Abbildung 74.	Quantitativer Ammoniumnachweis der funktionalisierten PSf-Schichten aus (a) 25 % DMAc + 0.5 M NaCl und (b) 25 % DMAc + 0.025 M NaCl mit jeweils 0.1 g/L Polymerkonzentration – Einfluss von Salz und Stabilität .....	128
Abbildung 75.	Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert für PSf-Schichten funktionalisiert aus 25 % DMAc + 0.5 M NaCl (Kreise) oder 25 % DMAc + 0.025 M NaCl (Dreiecke) mit 0.1 g/L DMAEMAq-haltigen Polymeren.....	129
Abbildung 76.	Hansen-Löslichkeitsparameter zum Erhalt oberflächensegregierter Schichten mittels sequentieller Lösungsmittelverdampfung .....	131
Abbildung 77.	Charakterisierung von PBMA-Schichten aus unterschiedlichen Verhältnissen von EtOAc und <i>n</i> -PrOH über unterschiedliche Beschichtungsverfahren .....	132
Abbildung 78.	Transparenz von gerakelten PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Konzentration an NIPAAm-haltigen Additiven.....	133
Abbildung 79.	Verhältnis der Amid- zur Esterbande für die Luftseite von gerakelten PBMA- Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Konzentration an NIPAAm-haltigen Additiven.....	133
Abbildung 80.	Kontaktwinkel („sessile drop“) von gerakelten PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Konzentration an NIPAAm-haltigen Additiven .....	134
Abbildung 81.	Kontaktwinkel („captive bubble“) der gerakelten PBMA-Filme aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Konzentration an NIPAAm-haltigen Additiven .....	135
Abbildung 82.	Verhältnis der Amid- zur Esterbande von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Temperatur während der sequentiellen Lösungsmittelver- dampfung und der Einfluss von 1 Gew.-% Wasser.....	136
Abbildung 83.	Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Temperatur während der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung und der Einfluss von 1 Gew.-% Wasser für #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm .....	137
Abbildung 84.	Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Temperatur während der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung und der Einfluss von 1 Gew.-% Wasser für #6 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm .....	138
Abbildung 85.	Temperaturabhängiger Kontaktwinkel („captive bubble“) der Luftseite von PBMA- Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Temperatur während der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung und der Einfluss von 1 Gew.-% Wasser für #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm .....	139
Abbildung 86.	Temperaturabhängiger Kontaktwinkel („captive bubble“) der Luftseite von PBMA- Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Temperatur während der sequentiellen Lösungsmittelverdampfung und der Einfluss von 1 Gew.-% Wasser für #6 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm .....	139

Abbildung 87.	Verhältnis der Amid- zur Esterbande von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 in Abhängigkeit vom Anteil an Wasser in der Ausgangslösung für #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm .....	140
Abbildung 88.	Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 in Abhängigkeit vom Anteil an Wasser in der Ausgangslösung für #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm.....	141
Abbildung 89.	Temperaturabhängiger Kontaktwinkel („captive bubble“) der Luftseite von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 in Abhängigkeit vom Anteil an Wasser in der Ausgangslösung für #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm .....	141
Abbildung 90.	Verhältnis der Amid- zur Esterbande von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 für #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm .....	142
Abbildung 91.	Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 für #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm.....	143
Abbildung 92.	Temperaturabhängiger Kontaktwinkel („captive bubble“) der Luftseite von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 für #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm.....	144
Abbildung 93.	Verhältnis der Amid- zur Esterbande von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O für 5 Gew.-% Additiv NIPAAm-haltiger Polymere.....	145
Abbildung 94.	Verhältnis der Amid- zur Esterbande von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O für 5 Gew.-% #5 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm auf hydrophilem (spontan benetzbarem) und auf hydrophobem (CA = 71.8° ± 14.2°) Glas.....	146
Abbildung 95.	Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O für 5 Gew.-% Additiv NIPAAm-haltiger Polymere.....	147
Abbildung 96.	Temperaturabhängiger Kontaktwinkel („captive bubble“) der Luftseite von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O für 5 Gew.-% Additiv NIPAAm-haltiger Polymere als Additiv .....	149
Abbildung 97.	Reversibilität der Schaltbarkeit und Langzeitstabilität durch den temperaturabhängigen Kontaktwinkel („captive bubble“) der Luftseite von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O für #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm.....	150
Abbildung 98.	Mikroskopaufnahmen bei 100facher Vergrößerung für oberflächensegregierte Schichten .....	151
Abbildung 99.	Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O für 5 Gew.-% Additiv DMAEMAq-haltiger Polymere .....	153
Abbildung 100.	Quantitativer Ammoniumnachweis von PBMA-Filmen mit 5 Gew.-% #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA (M <sub>n</sub> = 34 500 g/mol, 63 % PDMAEMA) aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O in Abhängigkeit von der Lagerungszeit in PBS bei 37 °C. ....	155
Abbildung 101.	Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert für PBMA mit 5 Gew.-% #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA (M <sub>n</sub> = 34 500 g/mol, 63 % PDMAEMA) aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit	

3 Vol.-% H <sub>2</sub> O für die Luft und die Glasseite der Beschichtung (vermessen mit Anton Paar Gerät).....	156
Abbildung 102. Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert für PBMA aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O mit 5 Gew.-% DMAEMAq-haltigen Polymeren.....	157
Abbildung 103. Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert für PBMA aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O mit 5 Gew.-% #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA (M <sub>n</sub> = 34 500 g/mol, 63 % PDMAEMA) in Abhängigkeit von der Lagerungszeit in PBS bei 37 °C.....	157
Abbildung 104. Verhältnis der Amid- zur Esterbande von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O für 5 Gew.-% Additiv NIPAAm- und DMAEMAq-haltiger Polymere.....	159
Abbildung 105. Kontaktwinkel („sessile drop“) zur Abschätzung der Oberflächensegregation von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O mit NIPAAm- und DMAEMAq-haltigen Polymeren.....	160
Abbildung 106. Temperaturabhängiger Kontaktwinkel („captive bubble“) von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O mit NIPAAm- und DMAEMAq-haltigen Polymeren.....	161
Abbildung 107. Temperaturabhängiges Zetapotential für PBMA-Schichten aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O mit 2.5 % #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA + 2.5 % #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm als Additive.....	162
Abbildung 108. Temperaturabhängiges Zetapotential für PBMA-Schichten aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O mit 2.5 % #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA + 2.5 % #2 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm als Additive.....	163
Abbildung 109. Fluoreszenzmikroskopaufnahmen (1000fache Vergrößerung) von <i>S. aureus</i> nach 30 min Inkubation von (a) PSf behandelt mit 25 % DMAc und 0.5 M NaCl und (b) PSf behandelt mit einer 0.1 g/L Lösung von #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA (M <sub>n</sub> = 34 500 g/mol, 63 % PDMAEMA) in 25 % DMAc und 0.5 M NaCl.....	164
Abbildung 110. Bakterizider Effekt gegen <i>S. aureus</i> in Abhängigkeit von der Inkubationszeit über Auszählungen mit LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für funktionalisierte PSf-Schichten über Adsorption/Entrapment mit 0.1 g/L #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA (M <sub>n</sub> = 34 500 g/mol, 63 % PDMAEMA) in 25 % DMAc und 0.5 M NaCl.....	165
Abbildung 111. Koloniebildende Einheiten pro cm <sup>2</sup> von <i>S. aureus</i> in Abhängigkeit von der Inkubationszeit für funktionalisierte PSf-Schichten über Adsorption/Entrapment mit 0.1 g/L #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA (M <sub>n</sub> = 34 500 g/mol, 63 % PDMAEMA) in 25 % DMAc und 0.5 M NaCl.....	166
Abbildung 112. Fluoreszenzmikroskopaufnahmen (1000fache Vergrößerung) von <i>P. aeruginosa</i> nach 2 h Inkubation von oberflächensegregierten Schichten.....	167
Abbildung 113. Bakterizider Effekt gegen <i>P. aeruginosa</i> in Abhängigkeit von der Inkubationszeit über Auszählungen mit LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für oberflächensegregierte PBMA-Schichten.....	168

Abbildung 114. Fluoreszenzmikroskopaufnahmen (1000fache Vergrößerung) von <i>S. aureus</i> nach 2 h Inkubation von oberflächensegregierten Schichten .....	169
Abbildung 115. Bakterizider Effekt gegen <i>S. aureus</i> in Abhängigkeit von der Inkubationszeit über Auszählungen mit LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für oberflächensegregierte PBMA-Schichten .....	170
Abbildung 116. Koloniebildende Einheiten pro cm <sup>2</sup> von <i>P. aeruginosa</i> in Abhängigkeit von der Inkubationszeit für oberflächensegregierte PBMA-Schichten .....	171
Abbildung 117. Koloniebildende Einheiten pro cm <sup>2</sup> von <i>E. coli</i> für eine Inkubationszeit von 0.5 h und koloniebildende Einheiten pro mL aus der überstehenden Inkubationslösung für oberflächensegregierte PBMA-Schichten .....	171
Abbildung 118. Koloniebildende Einheiten pro cm <sup>2</sup> von <i>S. aureus</i> in Abhängigkeit von der Inkubationszeit für oberflächensegregierte PBMA-Schichten .....	172
Abbildung 119. Koloniebildende Einheiten pro mL von <i>S. aureus</i> an der Oberfläche und aus der überstehenden Inkubationslösung für oberflächensegregierte PBMA-Schichten.....	173
Abbildung 120. Bakterizider Effekt gegen <i>S. aureus</i> über Auszählungen mit LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für oberflächensegregierte Schichten mit #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA (M <sub>n</sub> = 34 500 g/mol, 63 % PDMAEMA) bei 20 °C im Vergleich zu gemischten Oberflächen mit #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA und #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm (M <sub>n</sub> = 37 500 g/mol, 57 % PNIPAAm) oder #2 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm (M <sub>n</sub> = 49 800 g/mol, 57 % PNIPAAm) bei 37 °C nach 2 h Inkubationszeit (n=3).....	175
Abbildung 121. PDIs der ATRP von BA mit in Abhängigkeit der verwendeten Bedingungen .....	179
Abbildung 122. <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von PNIPAAm in CDCl <sub>3</sub> nach dem Protonenaustausch der N-H-Gruppe des Polymers durch Wasser und durch die Zugabe von Monomer in unterschiedlichen Konzentrationen zur Abschätzung des systematischen Fehlers.....	181
Abbildung 123. Endgruppenverlust während der ATRP von NIPAAm durch Substitution des terminalen Halogenatoms (X) durch die Amidgruppe .....	182
Abbildung 124. Strukturformeln der Initiatoren ECIP und EBriB.....	183
Abbildung 125. Reinitiiierung von PBA mit NIPAAm in Abhängigkeit der Polymerisationszeit des Makroinitiators (synthetisiert über die Bedingungen [BA]:[ECIP]:[CuCl]:[Me <sub>6</sub> TREN] 250:1:2:2, c(BA) = 3.58 mol/L in DMF bei 70 °C) .....	186
Abbildung 126. Reinitiiierung von PBA mit NIPAAm in Abhängigkeit der Polymerisationszeit des Makroinitiators (synthetisiert über die Bedingungen [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[PMDETA] 100:1:1:1, c(BA) = 7 mol/L in DMF bei 50 °C).....	188
Abbildung 127. Abschätzung des Kettentransfers während der ATRP von BA mit [BA]:[EBriB]:[CuBr]:[PMDETA], c(BA) = 7 mol/L in DMF bei 50 °C.....	189
Abbildung 128. GPC-Spuren zum Vergleich der Pfropfung von NIPAAm über ATRP an PBMA- <i>co</i> -PIniMer mit 46 500 g/mol und 1 % IniMer .....	191
Abbildung 129. Hansen-Löslichkeitsparameter zur Abschätzung der Eigenschaften in Lösung von PBA- <i>b</i> -PNIPAAm und PBMA- <i>g</i> -PNIPAAm .....	195

Abbildung 130. Schematische Darstellung der unterschiedlichen Mizellstrukturen von PBA- <i>b</i> -PDMAEMA <sub>q</sub> in 25 % DMAc mit 0.5 M NaCl für #12 und #14 oder mit 0.025 M NaCl für #15 und #17 in Abhängigkeit von der Molmasse und der Quarternierungsart .....	198
Abbildung 131. Kontaktwinkel („captive bubble“) von mit PBA- <i>b</i> -PNIPAAm über die Methode des Adsorption/Entrapments funktionalisierten PSf-Filmen mit 0.1 g/L Polymer in der Funktionalisierungslösung. ....	200
Abbildung 132. Kontaktwinkel („captive bubble“) von mit PBA- <i>b</i> -PNIPAAm über die Methode des Adsorption/Entrapments funktionalisierten PES-Filmen mit 0.1 g/L Polymer in der Funktionalisierungslösung. ....	203
Abbildung 133. Strukturformeln von PSf und PES. ....	204
Abbildung 134. Kontaktwinkeldifferenz („captive bubble“) von mit PBA- <i>b</i> -PNIPAAm über die Methode des Adsorption/Entrapments funktionalisierten Filmen mit 0.1 g/L Polymer in der Funktionalisierungslösung im Vergleich zum Substratpolymer in 25 % DMAc (direkt nach der Funktionalisierung) .....	205
Abbildung 135. Schematische Darstellung des Effektes der Schaltbarkeit von PNIPAAm auf (a) den Fluss in Poren von Membranen und (b) den Kontaktwinkel auf Filmen. ....	207
Abbildung 136. Bakterizider Effekt gegen <i>S. aureus</i> in Abhängigkeit von der Inkubationszeit über Auszählungen von koloniebildenden Einheiten für funktionalisierte PSf-Schichten über Adsorption/Entrapment mit 0.1 g/L #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$ g/mol, 63 % PDMAEMA) in 25 % DMAc und 0.5 M NaCl .....	212
Abbildung 137. Schematische Darstellung der Einschlüsse der oberflächensegregierten PBMA-Schichten mit PBA- <i>b</i> -PNIPAAm als Additiv. ....	215
Abbildung 138. Kontaktwinkeländerung („sessile drop“) im Vergleich zu reinem PBMA der Luftseite der Beschichtungen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 für 5 Gew.-% Additiv NIPAAm-haltiger Polymere in Abhängigkeit von (a) der Gesamtmolmasse des Additivs und (b) vom PNIPAAm-Anteil des Additives .....	217
Abbildung 139. Grad der Schaltbarkeit über „captive bubble“ Kontaktwinkelmessungen der Luftseite der Beschichtungen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 für 5 Gew.-% Additiv NIPAAm-haltiger Polymere in Abhängigkeit von (a) der Gesamtmolmasse des Additivs und (b) vom PNIPAAm-Anteil des Additives .....	218
Abbildung 140. Bakterizider Effekt gegen <i>S. aureus</i> in Abhängigkeit von der Inkubationszeit über Auszählungen von koloniebildenden Einheiten für oberflächensegregierte PBMA-Schichten mit 5 Gew.-% #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$ g/mol, 63 % PDMAEMA) oder 5 Gew.-% #17 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA ( $M_n = 57\,400$ g/mol, 75 % PDMAEMA) als Additiv .....	222
Abbildung 141. Selbstreinigende Wirkung über die prozentuale Gesamtzellzahl bestimmt über LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für gemischte oberflächensegregierte PBMA-Schichten .....	227



## 9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.	Synthesebedingungen für die Copolymerisation von BMA und IniMer als Rückgrat für Pfropfcopolymere (Gcp).....	40
Tabelle 2.	Synthesebedingungen zur ATRP von BA für die in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymere (Bcp).....	41
Tabelle 3.	Synthesebedingungen zur ATRP von NIPAAm für die in dieser Arbeit verwendeten Polymerarchitekturen. ....	42
Tabelle 4.	Synthesebedingungen zur ATRP von DMAEMA für die in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymere (Bcp).....	44
Tabelle 5.	Vergleich der erhaltenen Molmassen für unterschiedliche NIPAAm-haltige Polymere über eine klassische und universelle Kalibrierung der GPC. ....	53
Tabelle 6.	Experimentell bestimmte Größen zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers von Mizellen mittels DLS. ....	69
Tabelle 7.	Ergebnisse der Copolymerisation von BMA und IniMer, Reaktionen erfolgten in DMF ( $c(\text{BMA}) = 1 \text{ mol/L}$ ) bei $60^\circ\text{C}$ für 19 h.....	84
Tabelle 8.	Ergebnisse der ATRP von DMAEMA unter Verwendung der Bedingungen von Matyjaszewski. Lösungsmittel Acteon (50 Vol.-%), $50^\circ\text{C}$ . ....	93
Tabelle 9.	Ergebnisse der Blockcopolymerisation über ATRP von BA mit $\text{Me}_6\text{TREN}$ als Liganden $[\text{BA}]:[\text{ECIP}]:[\text{CuCl}]:[\text{Me}_6\text{TREN}]$ in DMF bei $70^\circ\text{C}$ , $c(\text{BA}) = 3.58 \text{ mol/L}$ und $[\text{NIPAAm}]:[\text{ECIP}]:[\text{CuCl}]:[\text{Me}_6\text{TREN}]$ in DMF bei $25^\circ\text{C}$ , $c(\text{NIPAAm}) = 3.9 \text{ mol/L}$ .....	94
Tabelle 10.	Ergebnisse der Blockcopolymerisation über ATRP von BA mit optimierten Bedingungen $[\text{BA}]:[\text{EBriB}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]$ in DMF bei $50^\circ\text{C}$ , $c(\text{BA}) = 7 \text{ mol/L}$ und $[\text{NIPAAm}]:[\text{PBA}]:[\text{CuCl}]:[\text{Me}_6\text{TREN}]$ in DMF bei $25^\circ\text{C}$ , $c(\text{NIPAAm}) = 3.9 \text{ mol/L}$ .....	96
Tabelle 11.	Pfropfung von NIPAAm an PBMA- <i>co</i> -PIniMer ( $M_n = 46\,500 \text{ g/mol}$ , mit 1 % IniMer) mit zusätzlichen persistenten Radikalen durch Zugabe eines Opferinitiators oder $\text{Cu}^{\text{II}}$ . ....	100
Tabelle 12.	Ergebnisse der Blockcopolymerisation von BA mit $[\text{BA}]:[\text{EBriB}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]$ in DMF bei $50^\circ\text{C}$ , $c(\text{BA}) = 7 \text{ mol/L}$ und unterschiedlichen Bedingungen der ATRP von DMAEMA. ....	101
Tabelle 13.	Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten NIPAAm-haltigen Polymerarchitekturen. ....	105
Tabelle 14.	Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten DMAEMA-haltigen Polymerarchitekturen. ....	106
Tabelle 15.	Übersicht über das in dieser Arbeit verwendete PBMA als Hauptkomponente der oberflächensegregierten Schichten.....	107
Tabelle 16.	Kritische Wasserkonzentrationen über UV/Vis-Messungen von #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm und #8 PBMA- <i>g</i> -PNIPAAm aus einer 1 Gew.-%igen EtOH- bzw. DMAc-Lösung. ....	108
Tabelle 17.	Kritische Mizellkonzentrationen (in $\text{H}_2\text{O}$ und 25 % DMAc) und LCST unterschiedlicher PBA- <i>b</i> -PNIPAAm.....	108

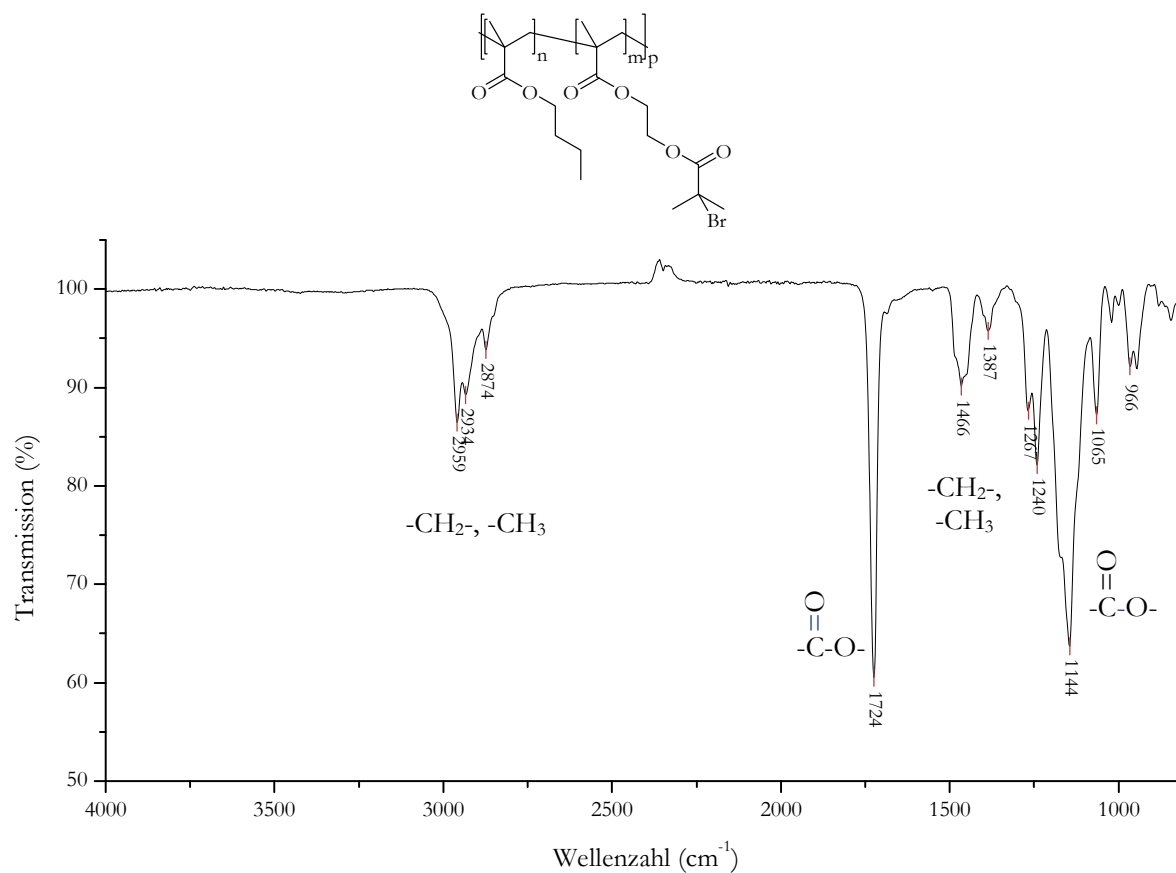
Tabelle 18.	Löslichkeit, kritische Mizellkonzentration und hydrodynamischer Durchmesser $d_H$ (über DLS) unterschiedlicher PBA- <i>b</i> -PDMAEMAq. ....	110
Tabelle 19.	Kontaktwinkelhysterese der Luft- und Glasseite von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit #4 PBA- <i>b</i> -PNIPAAm ( $M_n = 37\,500$ g/mol, 57 % PNIPAAm) als Additiv für variierende Präparationsbedingungen.....	144
Tabelle 20.	Kontaktwinkelhysterese der Luft- und Glasseite von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O mit unterschiedlichen NIPAAm-haltigen Polymerarchitekturen. ....	148
Tabelle 21.	Höhenprofil und Topographie oberflächensegregierter Schichten über AFM. ....	152
Tabelle 22.	Kontaktwinkelhysterese der Luft- und Glasseite von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O mit unterschiedlichen qDMAEMA-haltigen Blockcopolymeren. ....	154
Tabelle 24.	Ergebnisse des quantitativen Ammoniumnachweises von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O mit unterschiedlichen qDMAEMA-haltigen Blockcopolymeren. ....	155
Tabelle 25.	Kontaktwinkelhysterese der Luft- und Glasseite von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O mit NIPAAm- und qDMAEMA-haltigen Blockcopolymeren. ....	160
Tabelle 26.	Ergebnisse des quantitativen Ammoniumnachweises von PBMA-Filmen aus EtOAc: <i>n</i> -PrOH 6:4 mit 3 Vol.-% H <sub>2</sub> O mit NIPAAm- und qDMAEMA-haltigen Blockcopolymeren. ....	162
Tabelle 27.	Absolute Zelldichten für <i>S. aureus</i> bestimmt über LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für funktionalisierte PSf-Schichten über Adsorption/Entrapment mit 0.1 g/L #14 PBA- <i>b</i> -PqDMAEMA ( $M_n = 34\,500$ g/mol, 63 % PDMAEMA) in 25 % DMAc und 0.5 M NaCl. ....	164
Tabelle 28.	Absolute Zelldichten für <i>P. aeruginosa</i> bestimmt über LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für oberflächensegregierte PBMA-Schichten.....	167
Tabelle 29.	Absolute Zelldichten für <i>S. aureus</i> bestimmt über LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für oberflächensegregierte PBMA-Schichten.....	169
Tabelle 30.	Absolute Zelldichten für <i>S. aureus</i> nach 2 h Inkubation bestimmt über LIVE/DEAD-Fluoreszenz-Färbungen für gemischte oberflächensegregierte PBMA-Schichten.....	175

### 9.3 Liste der verwendeten Chemikalien

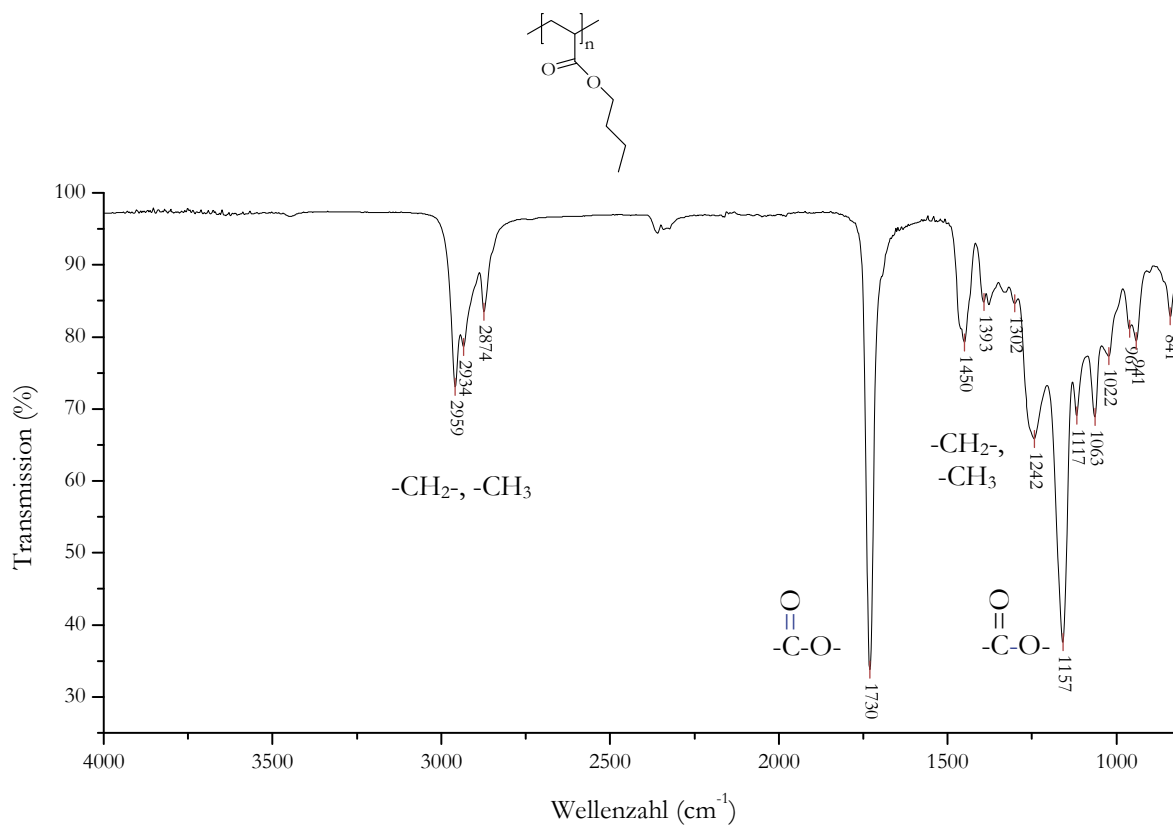
Substanz	Reinheit	Hersteller
Aceton	p.a.	Fluka
Aluminiumoxid, aktiviert, neutral		Acros
3-Aminopropyltriethylethoxysilan	99 %	Acros
Ameisensäure	91 %ig	Fluka
$\alpha,\alpha'$ -Azoisobutyronitril (AIBN)	$\geq 98$ %	Fluka
2-Brom-2-methylpropanoylbromid	98 %	Aldrich
<i>n</i> -Butylacrylat (BA)	$\geq 99$ %	Fluka
<i>n</i> -Butylmethacrylat (BMA)	99 %	Aldrich
Calciumhydrid	$\geq 97$ %	Fluka
Chloroform	p.a.	Acros
CuBr	99.999 %	Aldrich
CuBr <sub>2</sub>	$> 99$ %	Aldrich
CuCl	99.99 %	Acros
CuCl <sub>2</sub>	99.999 %	Aldrich
Dichlorbenzol	p.a.	Riedel-deHaën
Dichlormethan	p.a.	Acros
Diethylether	p.a.	Normapur
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid (DMAc)	$> 98$ %	Fluka
(2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA)		Polyscience
<i>N,N</i> -Dimethylformamid (DMF)	reinst.	AppliChem
Dodecan	$\geq 95$ %	Fluka
Ethyl-2-Chlorpropionat (ECIP)	97 %	Aldrich
Ethylacetat (EtOAc)	p.a.	Fluka
Ethyl- $\alpha$ -Bromisobutyrat (EBriB)	$\geq 97$ %	Fluka
Formaldehyd-Lösung, wässrig	37 %, stabilisiert mit MeOH	Acros
<i>n</i> -Heptan	p.a.	AppliChem
Hexadecyltrimethylammoniumchlorid	99 %	Acros
1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin (HMTETA)	97 %	Aldrich
<i>n</i> -Hexan	p.a.	Acros
2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)	$\geq 97$ %	Fluka
<i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAAm)	99 %, stabilisiert	Acros
Magnesiumsulfat Hydrat, getrocknet		Riedel-deHaën
Methanol (MeOH)	p.a.	VWR
Methyliodid	$\geq 99$ %	Fluka
Milli-Q-Wasser	18 M $\Omega$	Millipore
<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA)	$\geq 98$ %	Fluka
NaCl	99.9 %	Normapur
Natriumfluorescein		Fluka
Natriumhydrogencarbonat, wasserfrei	p.a.	Fluka
Natriumhydroxid	p.a.	Fluka
Oktylbromid	99 %	Acros
Polyethersulfon (PES) Ultrason F6020P		BASF
Polysulfon (PSf) 3500		Udel
<i>n</i> -Propanol ( <i>n</i> -PrOH)	p.a.	Acros
<i>N</i> -Propyltriethoxysilan	97 %	Aldrich
Pyren	99 %	Acros
Tetrahydrofuran (THF)	p.a.	Merck
Toluol	p.a.	Acros
Triethylamin	p.a.	Fluka
Tris(2-aminoethyl)amin (TREN)	96 %	Acros

## 9.4 Zusätzliche Spektren

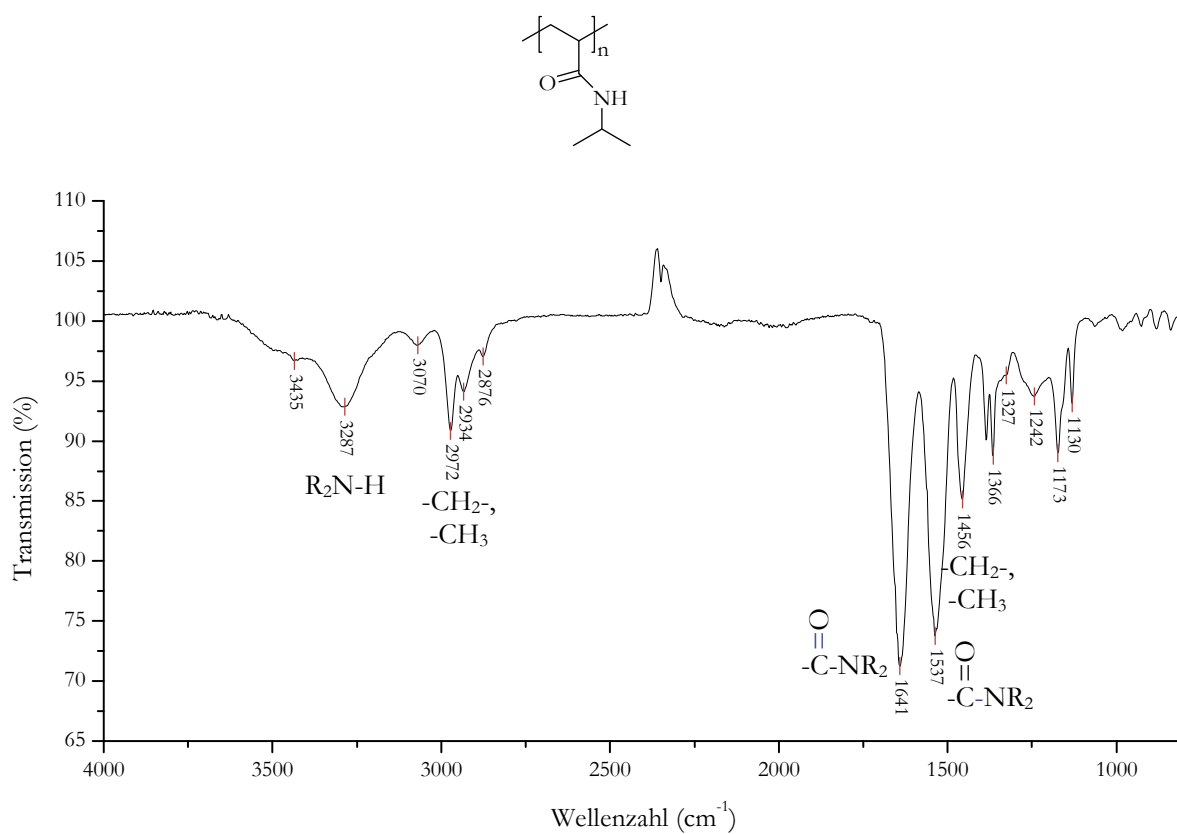
Beispiel eines ATR-IR-Spektrums des Polymers PBMA-*co*-PIniMer



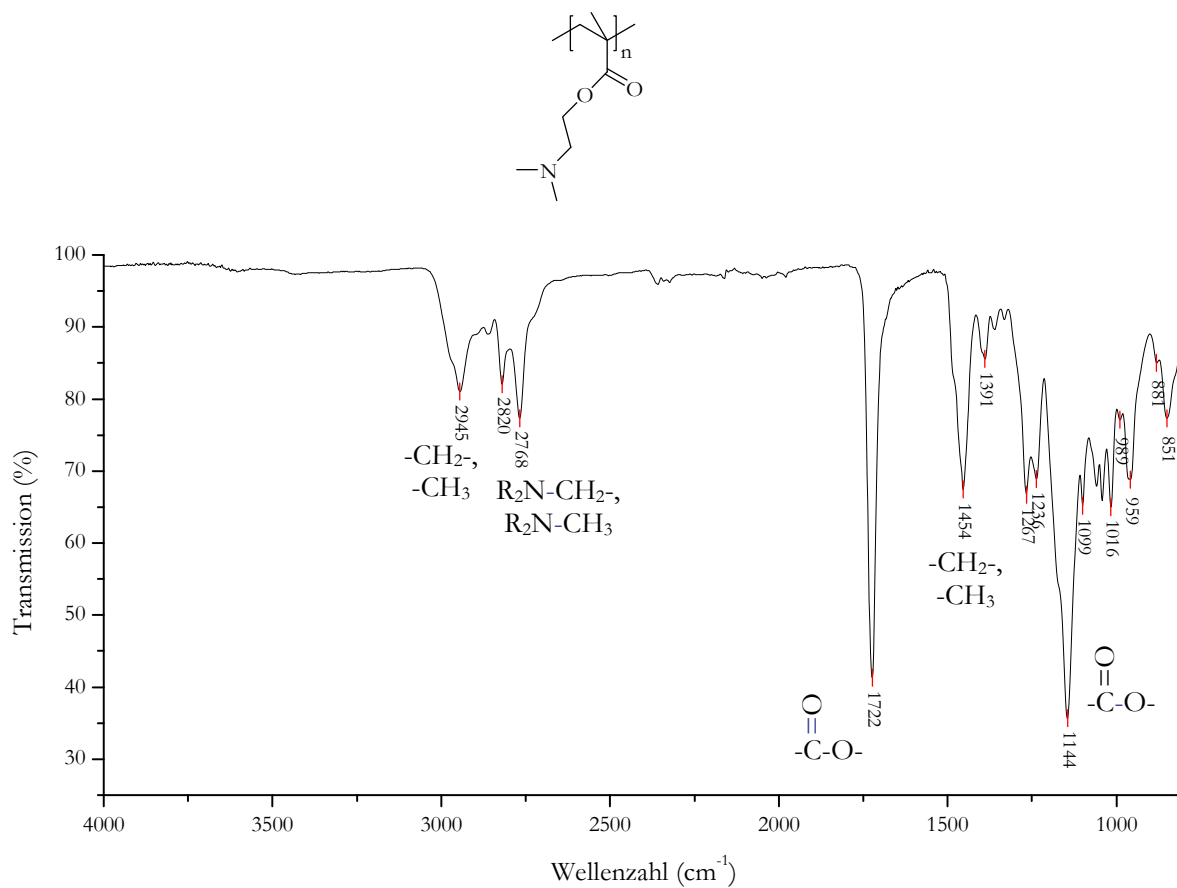
Beispiel eines ATR-IR-Spektrums des Polymers PBA



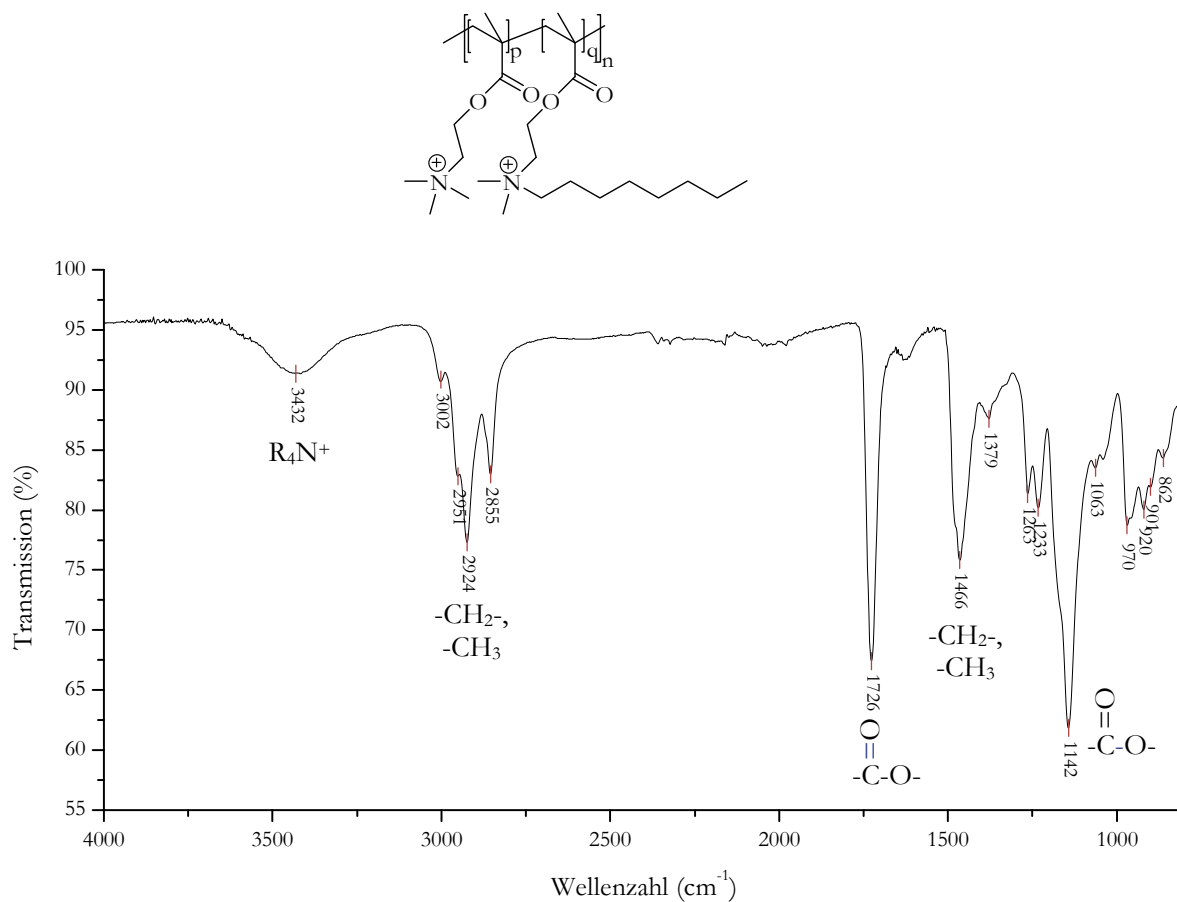
## Beispiel eines ATR-IR-Spektrums des Polymers PNIPAAm



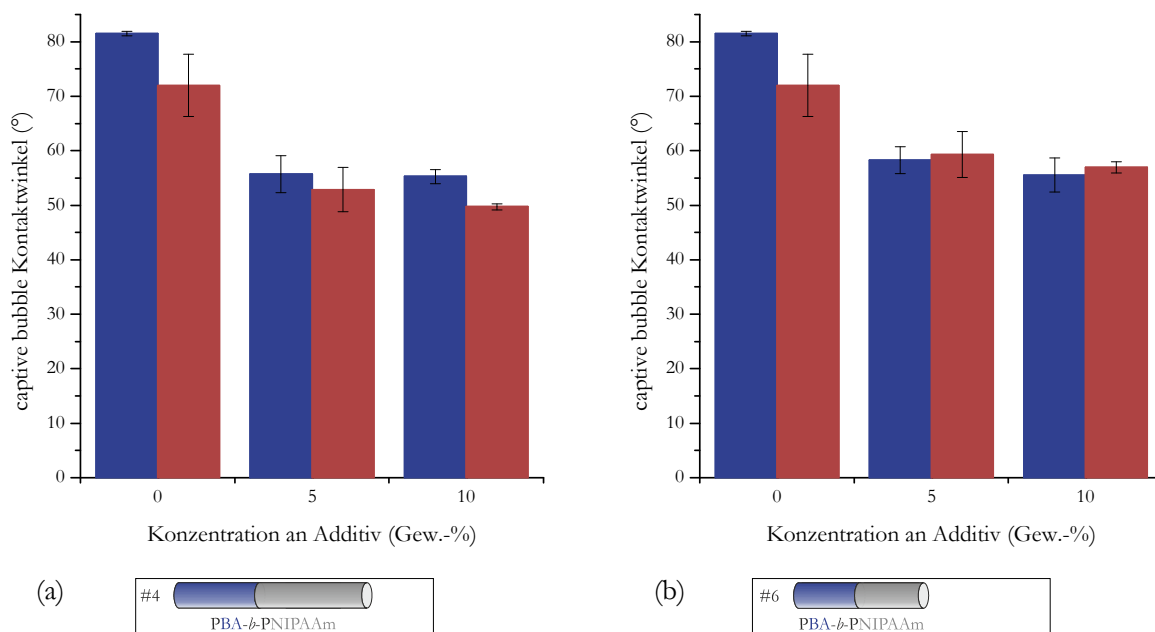
## Beispiel eines ATR-IR-Spektrums des Polymers PDMAEMA



## Beispiel eines ATR-IR-Spektrums des Polymers PqDMAEMA



Bestimmung der Temperaturschaltbarkeit durch temperaturabhängige „captive bubble“ Kontaktwinkel gerakelter Schichten nach Lagerung in 75 % Luftfeuchtigkeit



Kontaktwinkel („captive bubble“) der gerakelten PBMA-Filme aus EtOAc:*n*-PrOH 6:4 in Abhängigkeit von der Konzentration an NIPAAm-haltigen Additiven (a) #4 PBA-*b*-PNIPAAm (M<sub>n</sub> = 37 500 g/mol, 57 % PNIPAAm) und (b) #6 PBA-*b*-PNIPAAm (M<sub>n</sub> = 25 000 g/mol, 51 % PNIPAAm) und der Temperatur nach 18 h bei 75 % Luftfeuchtigkeit: ■ bei 20 °C; ■ bei 40 °C.

## 9.5 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe. Desweiteren wurde die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht.

Essen, im Dezember 2010

## 9.6 Publikationsliste

### Veröffentlichungen

Teile dieser Dissertation sind beziehungsweise werden in folgenden Fachzeitschriften publiziert:

E. Berndt, M. Ulbricht

Synthesis of Block Copolymers for Surface Functionalization with Stimuli-Responsive Macromolecules  
*Polymer* **2009**, 50, 5181-5191.

E. Berndt, S. Behnke, A. Dannehl, A. Gajda, J. Wingender, M. Ulbricht

Functional Coatings for Anti-Biofouling Applications by Surface Segregation of Block Copolymer Additives  
*Polymer* **2010**, 51, 5910-5920.

E. Berndt, S. Behnke, M. Ulbricht

Influence of Alkyl Chain Length and Molecular Weight on the Surface Functionalization via Adsorption/Entrapment with Biocidal Cationic Block Copolymers  
*Journal of Colloid and Interface Science*, eingereicht.

E. Berndt, A. Dannehl, A. Gajda, J. Wingender, M. Ulbricht

Contact Active and Biocidal Self-Polishing Coatings Based on Tailored Block Copolymers  
*ACS Applied Materials and Interfaces*, eingereicht.

### Vorträge

10.2010, Berlin

E. Berndt, A. Dannehl, A. Gajda, J. Wingender, M. Ulbricht  
Biocidal Self-Polishing Coatings Based on Tailored Block Copolymers  
Polydays 2010, Biannual Meeting of the GDCh-Divison "Macromolecular Chemistry"  
gefördert durch ein Reisestipendium der GDCh

01.2010, Essen

E. Berndt, M. Ulbricht  
Functional Block Copolymers for Switchable and Biocidal Antibiofouling Coatings  
Neujahrskolloquium des Fachbereichs Chemie  
im Rahmen der GDCh Kolloquien des Ortsverbandes Essen-Duisburg

10.2009, Dresden

E. Berndt, S. Behnke, M. Ulbricht  
Synthesis and Characterization of Functional Block and Graft Copolymers with Defined Architecture for Switchable and Biocidal Antibiofouling Coatings  
8<sup>th</sup> international Conference on Advanced Polymers  
Via Macromolecular Engineering

07.2009, Graz

E. Berndt, S. Behnke, M. Ulbricht  
Functional Block Copolymers for Switchable and Biocidal Antibiofouling Coatings  
European Polymer Congress



**Poster**

- 06.2010, Bukarest E. Berndt, A. Gajda, K. Klingelhöller, N. Stahra, M. Ulbricht  
Microfiltration Membranes with Tailored Surface Properties – a Comparison of Functionalization Strategies  
European Membrane Society Summer School
- 03.2010, Frankfurt E. Berndt, A. Gajda, M. Ulbricht  
Surface Functionalization of Polysulfone Microfiltration Membranes via Adsorption/Entrapment of Stimuli-Responsive Block Copolymers  
Dechema Informationstag zum Stand der Membrantechnik im industriellen Einsatz
- 03.2009, Essen E. Berndt, M. Ulbricht  
Functional Block Copolymers with Defined Architecture for Switchable Antibiofouling coatings  
11. JungChemikerForum Frühjahrssymposium
- 09.2008, Aachen E. Berndt, M. Ulbricht  
Functional Block and Graft Copolymers with Defined Architecture for Switchable and Biocidal Antibiofouling Coatings  
Bio & Polymers, Biannual Meeting of the GDCh-Divison “Macromolecular Chemistry”
- 09.2008, Antalya E. Berndt, M. Ulbricht  
Functional Block and Graft Copolymers with Defined Architecture for Switchable and Biocidal Antibiofouling Coatings  
NATO ASI New Functional Materials via Metal Mediated Macromolecular Engineering: From Complex to Nano Structures

## **9.7 Lebenslauf**

**Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.**

